

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. ANDRÉ STRÉBEL

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude de la Stéréochimie cyclopentanique.

2^e THÈSE. — Préparation des Métaux purs : Vanadium, Thorium, Zirconium, Titane.

Soutenues le 28 octobre 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. A. TRAVERS.

Examineurs { MM. R. CORNUBERT.
C. COURTOT.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

—
1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. ANDRÉ STRÉBEL

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude de la Stéréochimie cyclopentanique.

2^e THÈSE. — Préparation des Métaux purs : Vanadium, Thorium, Zirconium, Titane.

Soutenues le 28 octobre 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. A. TRAVERS.

Examineurs { MM. R. CORNUBERT.
C. COURTOT.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

—
1936

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN.

Doyen honoraire: M. LEAU.

**Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE,
GUYOT, DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.**

**Maitres de Conférences honoraires: MM. FÉRÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.**

Professeurs :

MM.	
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N... ..	Chimie.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N... ..	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
CHEVALLIER	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maitres de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de Cours :

M. DUBREIL Analyse supérieure.

Secrétaire : M. N...



A MES PARENTS

A MON MAÎTRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR R. CORNUBERT
Doyen de la Faculté des Sciences

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous allons exposer a été effectué au laboratoire de M. le professeur Cornubert, doyen de la Faculté des Sciences, qui nous l'avait inspiré. Que notre cher Maître veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous donner et pour la sollicitude toute paternelle qu'il nous a toujours témoignée.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à M. le professeur Travers, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, pour les facilités qu'il nous a accordées et l'intérêt constant qu'il nous a porté avec tant de bienveillance.

Nous prions M. le professeur Courtot d'agréer nos très sincères remerciements pour avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury, et, pendant un an, nous avoir accueilli avec tant de délicatesse dans son laboratoire.

Que MM. Rouyer et Anziani acceptent également tous nos remerciements pour l'amabilité avec laquelle ils nous ont rendu si souvent service.

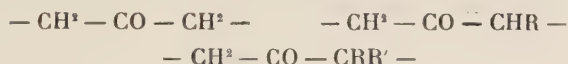
Nous ne voulons pas oublier notre bon camarade M. André, qui nous facilita tant notre travail par son obligeance de tous les instants, ni MM. Diebold, Joly et Aubertein pour la serviabilité qu'ils nous ont toujours montrée.

PREMIÈRE THÈSE

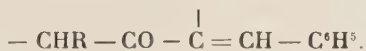
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA STÉRÉOCHIMIE CYCLOPENTANIQUE

INTRODUCTION

L'adhéhyde benzoïque se combine aux cétones comportant les groupes :

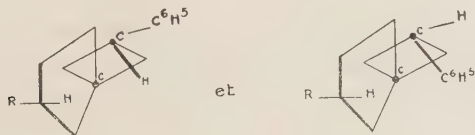


pour donner des combinaisons benzylidéniques, par exemple :



Cette condensation s'effectue soit sous l'influence d'agents acides (acide chlorhydrique en particulier), soit sous l'influence d'agents basiques (soude, méthylate et éthylate de sodium).

En série cyclanique, les substances ainsi obtenues doivent, conformément au principe de l'isomérisie éthylénique, fournir deux isomères, par exemple :



A la suite de recherches effectuées par MM. Cornubert, Borrel, Maurel et Robinet, MM. Cornubert et De Demo étudièrent deux dibenzylidène-cyclopentanones, puis MM. Cornubert et Louis parvinrent à isoler deux benzy-
lidène- α -méthyl-cyclohexanones et deux benzy-
lidène- α -méthyl-cyclopentanones stéréoisomères. Ils observèrent qu'avec les α -alcoylcyclanones du type :



la condensation avec l'aldéhyde benzoïque fournit deux combinaisons benzy-
lidéniques, alors que les cyclanones disubstituées en α , du type :



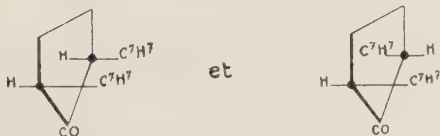
n'en fournissent qu'une, bien que la théorie en fasse prévoir deux.

En particulier, la benzy-
lidène- α -benzyl-cyclopentanone ainsi que la benzy-
lidène- α -isopropylcyclopentanone doivent exister sous deux formes racémiques stéréosimères. Or, on connaît trois corps répondant à la formule d'une benzy-
lidène- α -benzylcyclopentanone racémique. La théorie n'en prévoyant que deux, il y avait là un problème à élucider.

La première partie de notre travail a consisté dans l'éclaircissement de cette question et dans un complément d'étude concernant diverses combinaisons benzy-
lidéniques de cyclanones.

De plus, MM. Cornubert et De Demo ont étudié deux $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones, produits d'hydrogénation des dibenzylidène-cyclopentanones et des benzy-
lidène-

benzyl-cyclopentanones, mais ils n'avaient pas établi si ces deux corps représentaient des isomères géométriques :



ou des formes cristallines.

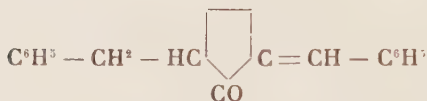
Nous avons repris cette question, qui forme la deuxième partie de notre travail.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS BENZYLIDÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

Benzylidène. — Benzyl-cyclopentanones



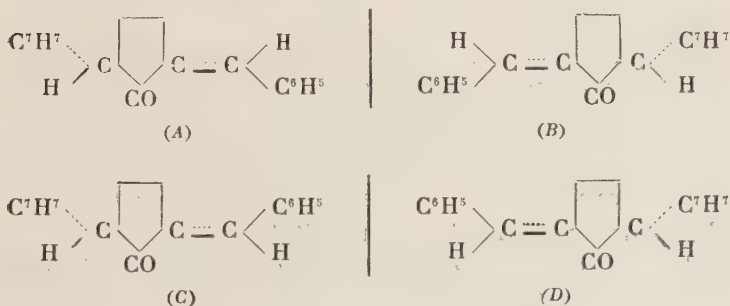
A la suite de recherches effectuées par MM. Cornubert, De Demo et Louis, sur la condensation de l'aldéhyde benzoïque et de l' α -benzyl-cyclopentanone, trois corps, auxquels l'analyse attribue la composition d'une benzylidène-benzyl-cyclopentanone, ont été isolés : deux sont solides et fondent respectivement à 129° et 240°, le troisième est un liquide, distillant à 236°-237° sous 17-18 mm.

M. De Demo a préparé la cétone F=129° par condensation de la cétone et de l'aldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium, et le corps F=240° par abandon du corps F=129° ; il a conclu, en parlant du corps F=240° : « Nous n'avons pu établir s'il s'agissait d'un isomère ou d'un polymère. Etant donné que l'hydrogénation totale de la dibenzylidène-cyclopentanone ne donne

plus de corps $F=240^\circ$, alors qu'on en trouve dans toutes les hydrogénations partielles, nous pensons qu'il s'agit d'un stéréoisomère du corps $F=129^\circ$ et non d'un polymère. »

M. Louis a préparé la cétone liquide par condensation de la cétone et de l'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Possédant trois corps de même formule, il a cherché à en déterminer la nature exacte en en faisant des dérivés cristallisés. Il n'a tenté que la préparation des semi-carbazones et a observé que la substance $F=129^\circ$ et le produit liquide donnaient des semi-carbazones différentes alors que le produit $F=240^\circ$, très peu soluble, ne permettait pas d'en obtenir. Et l'auteur a conclu : « Nous laissons donc ouverte cette question de trois combinaisons benzyldéniques de même composition centésimale. »

Nous avons repris l'étude de ces trois corps, car on ne peut concevoir que deux benzyldène-benzyl-cyclopentanones racémiques stéréoisomères : celle donnée par les corps A et B et celle donnée par les corps C et D.



Nous avons fait les constatations suivantes :

1° Le corps $F=240^\circ$, dont la formation lente sous l'influence de la lumière (et même dans l'obscurité) avait

déjà été notée, s'obtient en soumettant pendant 60 à 70 heures le corps $F=129^\circ$ au rayonnement ultra-violet et la distillation de ce corps $F=240^\circ$ redonne presque entièrement le corps $F=129^\circ$.

Une étude ébullioscopique a montré que le corps $F=129^\circ$ n'est que légèrement associé dans le benzène, tandis que le corps $F=240^\circ$ s'y révèle être un trimère. D'ailleurs le corps $F=129^\circ$ présente toutes les propriétés chimiques à attendre; il donne une semi-carbazone fondant à 207° - 208° , une oxime fondant à 108° - 109° ; il peut être oxydé par le permanganate et hydrogéné catalytiquement, tandis que le corps $F=240^\circ$ ne donne aucune de ces réactions.

Le corps $F=240^\circ$ est donc un polymère du corps $F=129^\circ$.

2° Le produit liquide est un isomère du corps $F=129^\circ$ à partir duquel on peut le préparer par transposition, sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec; par contre, nous n'avons pu l'isoler par chauffage de l'isomère $F=129^\circ$. Il donne une semi-carbazone $F=161^\circ$ et une oxime $F=174^\circ$.

Son hydrogénation conduit à l' $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanone. Une détermination ébullioscopique dans le benzène lui donne le poids moléculaire normal d'une benzylidène-benzyl-cyclopentanone. Sous l'influence du rayonnement ultra-violet, il fixe assez rapidement une molécule d'oxygène en donnant un produit très visqueux.

Il n'existe donc que deux benzylidène-benzyl-cyclopentanones stéréoisomères, l'une d'elles pouvant se polymériser.

CHAPITRE II

Essais concernant diverses combinaisons benzylidéniques

L'action du rayonnement ultra-violet nous ayant permis de polymériser la cétone $F=129^\circ$ et d'oxyder son isomère liquide, nous avons cherché à observer les mêmes effets avec diverses combinaisons benzylidéniques. Celles d' α -méthyl-cyclopentanone $F=57^\circ$ - 58° et d' α -méthyl-cyclohexanone $F=61^\circ$ ont toutes deux fixé de l'oxygène (nous retrouvons ainsi l'action lente de l'oxygène de l'air sur ces corps).

La dibenzylidène-cyclohexanone $F=118^\circ$, la benzylidène-isopropyl-cyclopentanone $F=79^\circ$ et son isomère liquide, enfin la diparatolylidène-cyclopentanone $F=235^\circ$ - 236° ont également fixé de l'oxygène. La dibenzylidène-cyclopentanone $F=190^\circ$ a conduit à des produits fondant respectivement à 240° - 245° , 135° - 140° et 90° - 100° , la dihexahydro-benzylidène-cyclopentanone $F=123^\circ$ a donné une masse brune gommeuse, mais nous n'avons analysé aucun de ces produits.

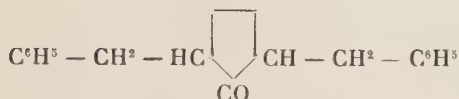
Nous avons profité de la préparation de nouvelles quantités des deux benzylidène-isopropyl-cyclopentanones isolées par M. Louis pour reprendre des détails que ce dernier n'avait pu élucider par manque de matières premières. Nous avons ainsi préparé les semi-carbazones de ces corps : celle de l'isomère $F=79^\circ$ fond à 206 - 207° et celle engendrée par l'isomère liquide fond à 169° - 170° .

(M. Louis n'avait obtenu qu'une très petite quantité de celle relevant de l'isomère $F=79^{\circ}$ et n'avait pas isolé celle provenant de l'isomère liquide.)

Nous avons enfin essayé de retrouver, avec des dérivés similaires, les résultats décrits par MM. Cornubert et De Demo à propos de la dibenzylidène-cyclopentanone. Nous nous sommes à cet effet adressé à la diparatolylidène-cyclopentanone $F=235^{\circ}$ - 236° et l'avons soumise d'une part à une distillation après préchauffage, d'autre part à l'action du rayonnement ultra-violet. A l'opposé de la dibenzylidène-cyclopentanone qui a été isomérisée par distillation, la diparatolylidène-cyclopentanone n'a pas été modifiée; mais sous l'influence des rayons ultra-violets, le point de fusion a légèrement baissé, et l'analyse a révélé une fixation d'oxygène.

DEUXIÈME PARTIE

$\alpha\alpha'$ DIBENZYL-CYCLOPENTANONES



L' $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanone a été obtenu par Borsche, par hydrogénation catalytique de la dibenzylidène-cyclopentanone $F=190^\circ$ sous l'influence du palladium colloïdal; il obtint ainsi un corps $F=47^\circ$, puis M. Cornubert, au moyen d'un nickel formique, prépara une $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanone $F=37^\circ$.

M. De Demo reprit la question pour essayer de reproduire ces $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones ou préparer éventuellement d'autres isomères. Il conclut à la suite de son travail : « Nous avons obtenu deux corps $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$ répondant à la composition d'une $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanone. Ils conduisent aux mêmes dérivés et en particulier aux mêmes combinaisons tétrahydropyroniques et sont, par certains agents, susceptibles de se transposer l'un dans l'autre, peut-être avec production d'un équilibre. Dans l'état actuel de la question, il nous est impossible de dire si nous sommes en présence de deux formes cristallines en faux équilibre hors la présence de certains catalyseurs, ou si nous avons isolé les deux isomères cis et trans prévisibles. »

Nous avons poursuivi l'étude des cétones $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$ et avons examiné les points suivants :

1° Le passage de l'un des corps à l'autre conduit-il à un équilibre?

2° Ces corps sont-ils des isomères géométriques, ou des formes cristallines ?

En ce qui concerne l'équilibre possible, nous avons noté que sous l'influence de certaines substances (soude, éthylate de sodium, acide chlorhydrique, acide acétique) agissant pendant un temps suffisant, la cétone $F=39^\circ$ se transforme intégralement en cétone $F=58^\circ$. Par contre, sous l'influence de la chaleur, le phénomène inverse se produit : en chauffant à température voulue (150°) pendant un temps suffisant (1 heure), la cétone $F=58^\circ$ se transforme intégralement en cétone $F=39^\circ$. Il n'y a donc pas d'équilibre entre les corps $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$, alors que cet équilibre existe chez les dérivés correspondants de la série cyclohexanique.

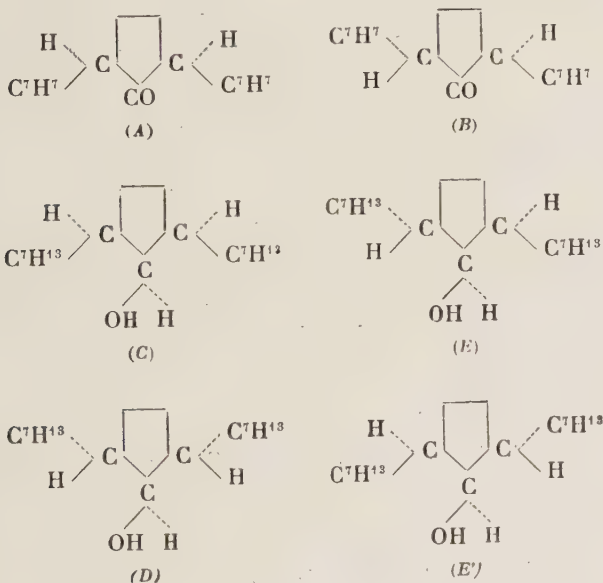
Ces passages intégraux de la cétone $F=39^\circ$ à la cétone $F=58^\circ$ expliquent les résultats de M. De Demo, c'est-à-dire l'obtention de la même combinaison tétrahydropyronique, de la même semi-carbazone de la même oxime, des mêmes alcools secondaires, aux dépens de l'une ou l'autre cétone, puisque ces réactions se font en présence d'acide chlorhydrique, d'acide acétique, de soude ou d'éthylate de sodium et que ces agents transposent rapidement la cétone $F=39^\circ$ en la cétone $F=58^\circ$; on peut donc admettre que ce sont les dérivés de cette dernière que l'on obtient.

Mais que sont ces corps $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$ l'un par rapport à l'autre ?

« Pour savoir s'il s'agit de deux isomères cis et trans, dit M. De Demo, il faudrait tenter une opération se réali-

sant en milieu neutre et à basse température, l'hydrogénation au platine en milieu étheré par exemple, et voir si l'on obtiendrait le même corps ou des corps différents. » C'était, en effet, la méthode la plus sûre et nous y avons eu recours.

Ce procédé peut permettre de distinguer le dérivé *cis* (A) et le dérivé *trans* (B), car l'hydrogénation complète de la dibenzyl-cyclopentanone *cis* doit fournir deux dihexahydrobenzyl-cyclopentanol différents (C) et (D), tandis que celle de la cétone *trans* doit donner le dihexahydrobenzyl-cyclopentanol (E), les configurations (E) et (E') étant énantiomorphes et engendrant leur racémique.



On doit donc obtenir deux alcools par hydrogénation de la cétone *cis* et un seul par hydrogénation de la cétone *trans*. De plus, les cétones intermédiaires (dihexahydrobenzyl-cyclopentanones) doivent être différentes

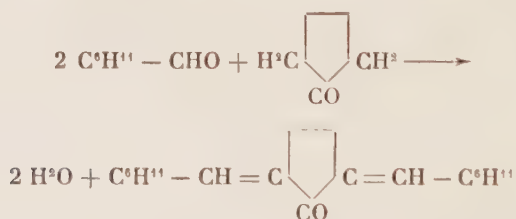
dans le cas d'isomérisie des corps $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$ et identiques si ces corps sont des formes cristallines, ou bien encore si l'un est une forme cétonique et l'autre une forme énolique.

L'hydrogénation au platine ne nous ayant pas donné de résultat à la pression ordinaire, nous avons tenté d'atteindre ces trois alcools par hydrogénation sous pression et avons obtenu trois corps différents : l'un fondant à 81° provenant de l'hydrogénation de la cétone $F=39^{\circ}$; les deux autres résultant de l'hydrogénation de la cétone $F=58^{\circ}$ et fondant respectivement à 73° - 74° et 58° .

Les corps $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}$ - 74° sont des cétones, donc des produits d'hydrogénation incomplète; l'analyse leur en donne la composition et chacun d'eux fournit une oxime; celle provenant de la cétone $F=81^{\circ}$ fond à 90° ; celle issue de la cétone $F=73^{\circ}$ - 74° fond à 126° .

Le produit $F=58^{\circ}$, auquel l'analyse attribue la formule d'un alcool, n'a été obtenu qu'en très petite quantité et nous n'avons essayé que la préparation de sa phényluréthane, qui d'ailleurs n'a conduit à aucun résultat.

Nous avons alors tenté la synthèse de ces produits d'hydrogénation à partir des produits de condensation de l'aldéhyde cyclohexane carbonique et de la cyclopentanone :



pour nous assurer que dans les corps $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}$ - 74° toutes les liaisons doubles benzéniques ont bien disparu.

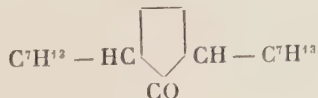
Par hydrogénation au nickel les doubles liaisons éthyléniques doivent se saturer et l'on doit retrouver les cétones précédentes $F=81^\circ$ ou $F=73^\circ-74^\circ$.



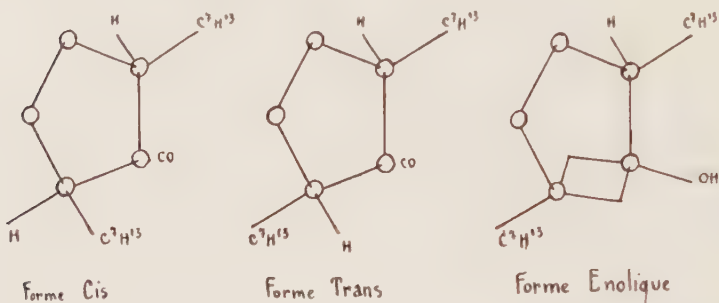
Effectivement nous sommes arrivé à isoler dans une première expérience le corps $F=81^\circ$ précédemment indiqué et, dans une autre, un corps $F=63^\circ-64^\circ$. Ce dernier devait être retrouvé au cours d'essais ayant pour but de préparer les alcools secondaires dérivant des cétones $F=81^\circ$ et $F=73^\circ$; au lieu d'isoler des alcools, nous avons obtenu ce corps $F=63^\circ-64^\circ$ qui, traité par l'hydroxylamine, a conduit à un mélange des deux oximes $F=126^\circ$ et $F=90^\circ$; il fallait donc penser que l'éthylate avait transformé la cétone sans la réduire. En effet, les cétones $F=81^\circ$ et $F=73^\circ$, traitées par l'éthylate de sodium, ont donné uniquement cette cétone $F=63^\circ-64^\circ$.

Etant donné ce que nous avons déjà observé à propos des dibenzyl-cyclopentanones $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$, nous nous sommes demandé si d'autres agents chimiques ne pouvaient pas produire le même effet. Effectivement, l'acide chlorhydrique en solution diluée a permis de retrouver le même corps $F=63^\circ-64^\circ$. Nous avons obtenu un rendement théorique aussi bien avec la cétone $F=81^\circ$ qu'avec la cétone $F=73^\circ$.

Comme il ne doit exister que deux isomères de formule :



et que ce corps peut être obtenu à partir des deux cétones $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}$, nous nous sommes demandé tout d'abord, bien que cela paraisse peu vraisemblable, si le corps $F=63^{\circ}-64^{\circ}$ ne serait pas la forme énolique commune aux deux cétones :



L'action du chlorure ferrique et surtout celle de l'iodeure de méthylmagnésium font conclure qu'il n'en est pas ainsi.

C'est alors que nous avons construit le diagramme de fusion des mélanges des cétones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$. Nous avons ainsi observé une courbe accusant un minimum de fusion de valeur $62^{\circ}-63^{\circ}$. Ce point de fusion ne change pas par mélange avec le corps $F=63^{\circ}-64^{\circ}$. Ce dernier, d'après l'aspect de la courbe, doit être une solution solide des cétones $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}$, avec cette particularité qu'on retrouve toujours la même concentration des constituants.

Il résulte de nos expériences que les $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$ conduisent, par hydrogénation au platine, à des cétones différentes, donnant des oximes différentes et constituant, par conséquent, des stéréoisomères.

Nous avons cependant cherché à corroborer cette conclusion en utilisant une autre réaction douce, celle de l'iodeure de méthylmagnésium sur les dibenzyl-cyclopentanones $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$. La première nous a donné un alcool tertiaire cristallisé, tandis que la deuxième ne nous a fourni que des produits liquides, ce qui confirme la conclusion précédente. Néanmoins il aurait été préférable d'isoler un couple de dérivés solides; malheureusement nous n'avons pu y parvenir, même en utilisant le bromure de phénylmagnésium, le seul qui aurait pu nous donner satisfaction d'après les expériences similaires de M. André en série cyclohexanique.

Nous concluons donc de la manière suivante : les $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$ sont des stéréoisomères ne donnant pas naissance entre eux à des équilibres, contrairement à ce qu'on observe avec les dérivés correspondants de la série cyclohexanique.

PREMIÈRE PARTIE

Étude de quelques combinaisons benzylidéniques

CHAPITRE PREMIER

BENZYLIDÈNE-BENZYL-CYCLOPENTANONES

Nous examinerons successivement nos expériences sur le corps $F=129^{\circ}$, puis sur le dérivé liquide, enfin sur le corps $F=240^{\circ}$.

§ 1. — Corps $F = 129^{\circ}$

PRÉPARATION

Nous avons suivi la méthode de MM. Borrel et De Demo et n'avons rien trouvé à changer dans les modes opératoires.

Cyclohexanol (oxydé par NO^3H bouillant) $\longrightarrow$ Acide adipique (Rdt 50 %) qui (+ alcool) $\longrightarrow$ Adipate d'éthyle (Rdt 90 %) qui (cyclisé par Na) $\longrightarrow$ Ether de Dieckmann (Rdt 75 %) qui (+ Na et $\text{Br C}^6\text{H}^5$) $\longrightarrow$ Ether de Dieckmann benzylé (Rdt 90 %) qui (coupure par KOH) $\longrightarrow$ Acide Benzyladipique (Rdt 70 %) qui (cyclisé par la méthode Blanc) $\longrightarrow$ α Benzyl-cyclopentanone (Rdt 80 %).

**ACTION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE
SUR L' α BENZYL-CYCLOPENTANONE**

Nous rappellerons qu'on trouve la cétone $F=129^{\circ}$ à côté de la cétone $F=240^{\circ}$ dans l'hydrogénation incomplète de la dibenzylidène-cyclopentanone $F=190^{\circ}$. Mais ce n'est pas un moyen pratique d'obtenir la cétone $F=129^{\circ}$.

On la prépare par contre avec un rendement de 92 % par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l' α -benzyl-cyclopentanone sous l'influence du méthylate de sodium dans la proportion de 3,35 g. d'aldéhyde (1,1 molécule) et 5 g. de benzyl-cyclopentanone (1 molécule) pour 0,6 g. de sodium dissous dans 25 cc. d'alcool méthylique.

On observe une prise en masse rapide avec échauffement. On refroidit et laisse en contact pendant une demi-heure et précipite par l'eau. On lave à l'eau jusqu'à cessation d'alcalinité. Les cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'alcool.

Il y a intérêt à ne pas faire la condensation sur de grandes quantités de matière, mais à opérer sur de petites portions que l'on joint pour le lavage et la purification. Nous avons rencontré certaines difficultés pour obtenir le point de fusion 129° indiqué par M. De Demo; il nous a fallu passer par la semi-carbazone et revenir à la cétone par hydrolyse.

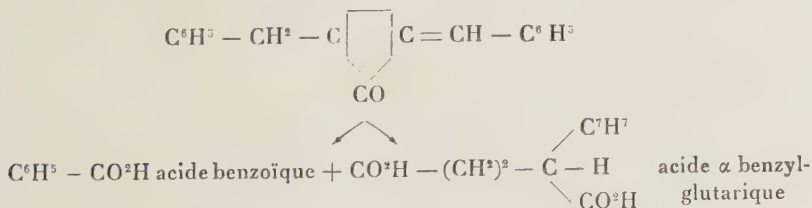
Les cristaux bruts fondent à 120° et, après plusieurs purifications à l'alcool, le point de fusion n'est jamais supérieur à 123° - 124° . Ce point de fusion 124° a été retrouvé dans les échantillons laissés par M. De Demo : deux échantillons de cétone $F=129^{\circ}$ abandonnés à eux-mêmes s'étaient lentement transformés, le point de fusion passant de 130° à 200° . Par extraction à l'alcool,

nous avons séparé le corps $F=240^{\circ}$ et des solutions alcooliques nous avons isolé la cétone qui fondait à 122° - 123° .

Au cours des préparations du corps $F=129^{\circ}$ nous avons, en outre, dans trois essais, obtenu un produit de point de fusion notablement abaissé : les cristaux bruts fondaient à 105° - 110° . Par extraction à l'alcool, nous avons isolé une petite quantité de corps $F=122^{\circ}$ - 123° , mais le point de fusion de la majeure partie des cristaux ne dépassait jamais 115° malgré nos essais de purification dans l'alcool et le benzène. La prise en masse de ces portions fondant bas était d'ailleurs plus lente que celle des essais normaux (4 à 5 minutes au lieu d'une). Les cristaux étaient très fins et n'avaient pas l'aspect de larges paillettes brillantes. Sous l'influence des rayons ultra-violet, ils conduisirent au corps $F=240^{\circ}$, leur semi-carbazone normale ($F=208^{\circ}$ - 209°) a redonné par hydrolyse la cétone $F=129^{\circ}$. Nous avons fait de plus des déterminations ébullioscopiques sur des échantillons dont les points de fusion variaient de 105° à 129° . Les poids moléculaires obtenus étaient très peu différents.

OXYDATION DE LA CÉTONE $F=129^{\circ}$.

Si l'oxydation se poursuit normalement, il doit y avoir coupure à la double liaison et l'on doit retrouver, comme produits de dégradation, l'acide benzoïque et l'acide α -benzylglutarique.



Nous avons oxydé par le permanganate en solution acétonique. A 5 g. de cétone F=129° dissous dans 150 cc. d'acétone, nous avons ajouté par petites portions une solution de 10 g. de permanganate dans 700 cc. d'acétone. La décoloration est assez rapide (1 heure environ). Le bioxyde de manganèse formé est séparé par filtration de la solution acétonique.

1° *Le MnO^2 est épuisé* 7 ou 8 fois par un peu d'eau bouillante. La solution aqueuse, qui doit contenir les produits acides à l'état de sels, est concentrée sous vide au tiers environ et précipitée par l'acide sulfurique. On essore, concentre et précipite à nouveau si c'est nécessaire. Nous n'avons jamais remarqué de dégagement de CO^2 .

2° *La solution acétonique* contient les produits neutres. On chasse le solvant et extrait le résidu à l'éther.

Nous avons fait deux essais en oxydant par la solution de 10 g. de permanganate dans 700 cc. d'acétone et un essai en dissolvant les 10 gr. de MnO^4K dans 2.000 cc. d'acétone. Dans tous les cas nous avons trouvé de la cétone F=129° inaltérée (de 0,5 à 1,3 gr.). Des portions acides nous avons isolé de l'acide benzoïque (identifié par sublimation et par son point de fusion), une huile jaunâtre qui cristallise partiellement et très lentement (de 1,3 à 2 gr.) et un résidu minéral de bisulfite de potassium. Les portions neutres ont fourni une huile à très forte odeur d'aldéhyde benzoïque (de 1,5 à 3 gr.). En l'oxydant par un courant d'air, nous avons retrouvé l'acide benzoïque.

En résumé, l'oxydation conduit bien à l'acide benzoïque, mais l'acide benzylglutarique n'a pas pu être mis en évidence.

HYDROGÉNATION

En hydrogénant le corps $F=129^\circ$ en solution alcoolique par le nickel réduit M. De Demo obtint des cristaux aciculaires de dibenzyl-cyclopentanone $F=39^\circ$.

Nous avons obtenu le même résultat.

TRANSPOSITION PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

A ce sujet M. Louis s'exprime ainsi : « Un gramme du corps $F=129^\circ$ dissous dans 60 cc. de cyclohexanol a été saturé par l'acide chlorhydrique vers 20° . Après 48 heures de contact et traitement habituel, on isole 0,05 gr. de corps $F=240^\circ$ et le reste est constitué par une huile visqueuse ne cristallisant pas. »

Nous avons repris cet essai de M. Louis sur des quantités plus grandes de matière pour voir si cette huile ne cristallisant pas n'était pas l'isomère liquide du corps $F=129^\circ$. Cet isomère liquide se prépare par condensation directe de la benzyl-cyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique à -15° .

Nous avons opéré de la manière suivante :

10 gr. de cétone $F=129^\circ$ dissous dans 600 cc. de cyclohexanol sont saturés par l'acide chlorhydrique gazeux et sec à la température ordinaire. La masse prend une teinte brun-rouge très foncée. Après un contact de 40 à 50 heures, on neutralise par le carbonate de soude à 10 % et chasse le cyclohexanol sous vide (l'addition d'un peu de benzène favorise l'élimination des dernières traces d'eau). On obtient ainsi un résidu visqueux jaune orange que l'on reprend à l'éther. On retrouve alors de la cétone

$F=129^{\circ}$ n'ayant pas réagi et après avoir chassé le solvant, il reste une huile passant vers 250° sous 20 mm.

A partir de 10 gr. de cétone $F=129^{\circ}$, dans trois essais où le temps de contact en présence d'acide chlorhydrique fut de 40, 48 et 50 heures, nous avons obtenu respectivement :

a) 3,2 gr., 2 gr. et 2,5 gr. de matière première n'ayant pas réagi;

b) 3 gr., 4 gr. et 7 gr. d'huile.

Cette huile est-elle identique à la benzylidène-benzyl-cyclopentanone liquide obtenue par condensation directe? Pour le préciser, nous en avons fait la semi-carbazone en milieu hydroalcoolique.

2,5 gr. d'huile avaient été primitivement dissous dans 125 cc. d'alcool. Un chauffage au reflux pendant 11 heures, en présence de 2,25 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 1,75 gr. d'acétate de soude n'avait donné, après élimination partielle de l'alcool et précipitation dans l'eau qu'une masse gommeuse ne cristallisant pas.

Cette masse gommeuse fut alors dissoute dans 75 cc. d'alcool auxquels on ajouta 25 cc. d'eau et les quantités bimoléculaires de réactifs. Le tout fut chauffé au reflux pendant 8 heures, précipité par l'eau et abandonné pendant une nuit. Le précipité, encore fortement visqueux, fut séché sous vide et après une reprise à l'alcool on obtint 0,5 gr. de cristaux fondant à 155° - 156° . Le mélange avec la semi-carbazone de benzylidène-benzyl-cyclopentanone liquide de condensation directe ($F=157^{\circ}$ - 158°) fondit à 155° .

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux, la cétone $F=129^{\circ}$ se transpose donc en son isomère liquide, mais pour préparer ce dernier, la méthode par condensation directe donne de meilleurs rendements.

SEMI-CARBAZONE

En chauffant 0,5 gr. de corps $F=129^{\circ}$ avec les quantités équimoléculaires de réactifs en milieu alcoolique, M. Louis a isolé, après précipitation par l'eau, un corps $F=206^{\circ}$ dont il n'a pas pu faire l'analyse par pénurie de matière.

Nous avons tenté la préparation de quantités importantes de semi-carbazone d'une part pour en faire l'analyse, d'autre part dans le but de préparer une benzylidène-benzyl-cyclopentanone pure fondant à 129° destinée aux essais ébullioscopiques. Rappelons qu'en effet, même après plusieurs cristallisations dans l'alcool et le benzène, le point de fusion de la cétone préparée ne dépassait pas 123° - 124° .

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant : à une molécule de cétone $F=129^{\circ}$ dissoute dans l'alcool (à raison de 50 cc. d'alcool pour 1 gr. de cétone) on ajoute une molécule de chlorhydrate de semi-carbazide et une molécule d'acétate de soude. On chauffe au reflux pendant 3 heures, précipite par un excès d'eau et laisse reposer pendant une nuit. On essore, purifie par l'alcool (où la semi-carbazone est très peu soluble), puis par le chloroforme (d'où elle précipite par refroidissement). Dans tous les essais nous avons recueilli de la cétone $F=129^{\circ}$ n'ayant pas réagi (environ 1 gr. sur 5 gr. de matière mise en œuvre).

Le rendement est de 50 à 60 %. Le corps blanc $F=207^{\circ}$ - 208° obtenu correspondant à la composition de la semi-carbazone attendue, ainsi que le confirme l'analyse suivante :

Matière	0.1436 gr.	) N % trouvé . .	13.35
N recueilli. . .	16.75 cc. à 14°		
Pression. . . .	747,2 mm. à 13°,5		
		) N % calculé . .	13,17

SEMI-CARBAZONE DE CÉTONE FONDANT A 115°.

Nous avons signalé que quelques préparations de cétone $F=129^{\circ}$ avaient conduit à des produits de point de fusion relativement bas. Nous avons voulu voir s'il y avait une différence entre ces cétones et avons fait dans les conditions normales la semi-carbazone sur 20 gr. de corps fondant à 115° . Après un reflux de 6 heures et traitement habituel, nous avons recueilli 10 gr. de corps $F=115^{\circ}$ inaltéré et 8 gr. de semi-carbazone qui, après une purification, a fondu à 203° - 205° .

Ces 8 gr. de semi-carbazone hydrolysés, comme il sera indiqué plus loin, ont donné 2 gr. de semi-carbazone inaltérée, et 4 gr. de cétone $F=129^{\circ}$.

(Après 48 heures d'abandon, le point de fusion de cette cétone assez pure était monté à 150° .)

ESSAIS DE PRÉPARATION DE SEMI-CARBAZONES DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS.

Pour déterminer si le corps $F=240^{\circ}$, que nous étudierons plus loin, est un isomère de la cétone $F=129^{\circ}$, il fallait essayer l'action de différents agents chimiques sur ces deux corps et comparer les produits issus des réactions.

Après avoir échoué dans l'oxydation, l'hydrogénation et l'action de l'acide chlorhydrique, nous avons tenté la préparation de la semi-carbazone du corps $F=240^{\circ}$. Or, celui-ci est très faiblement soluble dans la plupart des solvants usuels. La recherche d'un solvant permettant d'obtenir une semi-carbazone et dissolvant suffisamment de corps $F=240^{\circ}$ s'imposait donc. En s'élevant dans la série homologue des alcools, la solubilité du corps $F=240^{\circ}$ s'accroît. C'est ainsi que, pour l'alcool amylique, la solu-

bilité négligeable à froid est de 4 gr. par litre à 100°, et d'environ 35 gr. par litre dans l'alcool bouillant (140°).

Possédant ainsi des solvants du corps $F=240^\circ$, il devenait nécessaire de faire des essais de préparation de semi-carbazone du corps $F=129^\circ$ dans ces différents solvants pour en apprécier la valeur. Nous n'avons pu obtenir la semi-carbazone de la cétone $F=129^\circ$ que dans l'alcool propylique, mais pas dans les alcools butylique et amylique, pas plus que dans l'acide acétique.

SEMI-CARBAZONE DANS L'ALCOOL PROPYLIQUE.

2 gr. de cétone $F=129^\circ$ sont dissous dans 100 cc. d'alcool, à chaud. On y ajoute 0,7 gr. d'acétate de soude, 0,9 gr. de chlorhydrate de semi-carbazique et chauffe au reflux pendant 4 heures. Après traitement habituel, on isole 0,5 gr. d'un corps blanc fondant à 200°-205° et qui, après mélange avec la semi-carbazone, fond à 204°-208°. La semi-carbazone se fait donc, quoique avec un rendement inférieur à 20 %.

SEMI-CARBAZONE DANS D'AUTRES SOLVANTS.

1° *Dans l'alcool butylique.* — En chauffant les mêmes quantités de réactifs que précédemment, au reflux pendant 3 heures dans 100 cc. d'alcool butylique, on retrouve la matière initiale souillée.

2° *Dans l'alcool amylique.* — Après avoir chauffé au reflux pendant 4 heures les quantités de réactifs des essais précédents, nous avons chassé l'alcool sous vide. Après avoir repris le résidu par l'alcool et précipité par l'eau, nous avons obtenu un produit très souillé fondant partiellement à 130° et qui ne se liquéfie en se décomposant partiellement qu'à une température supérieure à 220°.

3° *Dans l'acide acétique.* — 1 gr. de cétone dissous dans 50 cc. d'acide est chauffé au reflux pendant 2 heures. La matière initiale inaltérée est remise au reflux pendant 3 heures, mais le traitement habituel permet de retrouver la cétone inaltérée.

HYDROLYSE DE LA SEMI-CARBAZONE.

En chauffant au reflux, pendant 2 h. 30, 1 gr. de semi-carbazone en présence de 75 cc. d'acide sulfurique à 10 %, on retrouve le produit initial inaltéré. Ceci est dû à ce que l'acide « mouille » très mal la semi-carbazone et que celle-ci reste à la surface du liquide même pendant l'ébullition. En faisant par broyage une pâte de semi-carbazone et du même acide dans les mêmes quantités et en chauffant au reflux pendant 16 heures, on retrouve 0,2 gr. de semi-carbazone inaltérée et 0,7 % de cristaux fondant à 127°-133°, qui, par mélange avec un échantillon de cétone $F=124^{\circ}$, fondent à 125°-130°. Par purification dans l'alcool, on arrive à obtenir un point de fusion de 127°-128°.

OXIME

On dissout 1 molécule de cétone dans l'alcool (à raison de 1 gr. de cétone pour 50 cc. d'alcool), on ajoute 5 molécules d'acétate de soude et 5 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et chauffe au reflux pendant 3 heures. Par précipitation dans l'eau et abandon d'une nuit, on retrouve une masse gommeuse qui cristallise par reprise dans très peu d'alcool chaud et refroidissement très lent.

A partir de 3 gr. de cétone $F=129^{\circ}$, nous avons obtenu 1 gr. de cristaux qui, après purification dans l'alcool, fondent à 108°-109°.

L'analyse correspond bien à l'oxime cherchée :

Pesée	0,1605 gr.	}	N % trouvé.	5,13
N recueilli. . . .	7,45 cc. à 21°			
Pression.	745,0 mm. à 19°			
			N % calculé.	5,05

ACTION

DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM

Le bromure de phénylmagnésium s'obtient facilement en faisant tomber goutte à goutte une solution de 7,8 gr. de bromure de phényle dans 50 cc. d'éther anhydre sur 1,2 gr. de magnésium. On peut amorcer avec un cristal d'iode et un peu d'iodure de méthyle. Il faut utiliser des produits et appareils bien secs et ne pas ajouter trop d'éther au bromure de phényle. Après une heure de reflux, le magnésium a en général disparu.

On introduit alors par petites portions une solution de 13 gr. de cétone F=129° dans l'éther. Trois traitements différents ont été alors suivis :

- a) Soit un chauffage à 40° pendant 1 h. 30.
- b) Soit l'abandon pendant 24 heures à la température ordinaire.
- c) Soit un refroidissement à —10° pendant 24 heures.

On procède ensuite à la manière habituelle : après décomposition sur la glace acétique et neutralisation au carbonate de soude (10%), on extrait à l'éther, sèche et chasse le solvant.

Seul parmi ces trois essais, celui effectué en abandonnant le produit de réaction pendant 24 heures à —10° donne un commencement de cristallisation.

Avant de précipiter par la glace acétique, nous avons recueilli 7 gr. de cétone inaltérée (sur 13 gr. utilisés). En fin de traitement nous avons obtenu une masse visqueuse brune commençant à cristalliser. Après séchage

sur porcelaine poreuse, nous avons recueilli une masse blanche qui est pâteuse à 151° et fond à 155°-160°.

Par reprise à l'alcool, nous avons isolé 0,2 gr. d'un produit insoluble fondant à 216°-218° et à 225°-227°, après mélange avec la cétone $F=240^{\circ}$. La solution alcoolique a laissé déposer 0,7 gr. de cristaux fondant à 133°-135° et à 132°-133° après mélange avec le corps $F=129^{\circ}$.

Les deux autres essais ensemencés avec des cristaux du précédent n'ont donné lieu à aucune cristallisation : ils se présentent sous forme de masse brune très visqueuse, à forte odeur de bromure de phényle.

DISTILLATION

Cet essai fut tenté pour voir si la cétone $F=129^{\circ}$ restait identique à elle-même ou si elle se transposait en l'isomère liquide par exemple.

La distillation fut faite avec ou sans préchauffage; le produit distille aux environs de 230° sous 15 mm.

1° DISTILLATION SANS PRÉCHAUFFAGE.

5 gr. de corps $F=122^{\circ}$ -123° ainsi distillés ont donné 5 gr. de matière première inaltérée.

2° PRÉCHAUFFAGE DE 30 MINUTES.

5 gr. de cétone $F=122^{\circ}$ -123° ont été chauffés à l'ébullition sous un vide de 15 mm. environ pendant 30 minutes et distillés ensuite. On obtint 3 gr. de cristaux jaunes fondant à 121°-122°, 1,5 gr. de cristaux de deuxième jet fondant à 118°-120° et un résidu résinifié refusant de cristalliser par reprise à l'éther.

3° PRÉCHAUFFAGE D'UNE HEURE.

5 gr. de cétone $F=122^{\circ}$ - 123° ont été chauffés dans les mêmes conditions que précédemment. La masse obtenue par distillation, jaune brunâtre, a conduit par reprise à l'alcool à 2 gr. de cristaux fondant à 121° et à des résines qui, reprises à l'éther puis à l'alcool, n'ont pas cristallisé.

Dans tous ces essais, la masse cristalline distillée a été, une fois solidifiée, dissoute dans l'alcool bouillant. Par cristallisations fractionnées, nous avons tenté d'obtenir des cristaux différents. Comme on le voit, la cétone $F=129^{\circ}$ ne s'isomérisé pas sous l'influence de la chaleur Rappelons qu'en chauffant ce corps pendant 6 heures à 270° - 280° en tube scellé, M. Louis n'avait retrouvé que des résines.

INFLUENCE DU RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET

M. De Demo a indiqué que par abandon, la cétone $F=129^{\circ}$ se transforme lentement en corps $F=240^{\circ}$.

Nous avons repris le point de fusion de deux échantillons abandonnés par lui.

ÉCHANTILLON 1	ÉCHANTILLON 2
Point de départ . $F = 127^{\circ}$	Point de départ . $F = 130$ - 134°
Après 16 mois . . $F = 190$ - 200°	Après 17 mois . . $F = 200$ - 210°
Après 26 mois . . $F = 190$ - 205°	Après 27 mois . . $F = 195$ - 205°

Ces deux échantillons ont été repris à l'alcool pour séparer la cétone $F=129^{\circ}$ du corps $F=240^{\circ}$, beaucoup moins soluble que le précédent. Nous avons obtenu pour le premier échantillon 4 gr. de cristaux fondant entre 180° et 205° et de la solution alcoolique, avons isolé 2,2 gr. de cristaux fondant à 122° - 124° .

Le deuxième échantillon nous a de même permis de séparer 3,7 gr. de cristaux fondant à 200°-210° et 2,3 gr. de cristaux F=122°-124°.

La vitesse de transformation est beaucoup plus grande, si la cétone est bien pure. Un échantillon destiné à une ébullioscopie, préparé en passant par la semi-carbazone et fondant à 128°, a vu son point de fusion passer à 150° par simple abandon pendant 48 heures. M. De Demo avait d'ailleurs noté que cette transformation ne paraissait plus se produire ou du moins se trouvait fortement ralentie, avec des échantillons encore jaunes de benzylidène-benzyl-cyclopentanone F=130°, donc contenant encore une petite quantité de dibenzylidène-cyclopentanone.

En soumettant la cétone F=129° au rayonnement ultra-violet produit par une lampe « Ultra Sol Philipps », nous avons considérablement augmenté la vitesse de transformation. Voici la variation du point de fusion d'un échantillon en fonction du temps.

Point de départ . . F = 123°	4 jours d'exposition . . F = 215°
1 jour d'exposition. . F = 145°	5 — — . . F = 220°
2 — — . . F = 185°	6 — — . . F = 222°
3 — — . . F = 200°	7 — — . . F = 223°

Il y a intérêt à exposer la matière en couches minces, à brasser chaque jour les cristaux pour renouveler les surfaces d'exposition et à retirer la masse après une durée de 75 à 100 heures d'insolation, quand le point de fusion atteint 220°. Il n'y a pas intérêt à laisser davantage, car la courbe de la vitesse de transformation tend vers un palier. En laissant un échantillon pendant un mois sous la lampe, le point de fusion n'a pas dépassé 230°-232°.

Le produit insolé fondant à 220°, est repris à l'alcool bouillant qui dissout la cétone F=129° non transformée. Des essais de purification dans l'alcool amylique n'ont

pas permis d'obtenir un point de fusion supérieur à 230°-232°. Par contre, le benzène a conduit à un produit blanc F=239°-240°, identique à celui obtenu par notre prédécesseur.

ESSAIS PHYSICO-CHIMIQUES

Pour déterminer si les trois corps F=129°, F=240° et liquide étaient des isomères ou si l'un était un polymère des autres, il fallait, en plus des réactions chimiques, recourir à une détermination de poids moléculaire.

Or la faible solubilité du corps F=240° dans les solvants cryoscopiques, le benzène en particulier, interdit la possibilité d'une cryoscopie. Une ébullioscopie fut alors tentée dans le benzène.

Pour la cétone F=129°, nous avons fait des déterminations de poids moléculaires sur des échantillons fondant respectivement à 107°, 115°, 124° et 129° (ce dernier obtenu en passant par la semi-carbazone.

POINT de fusion de l'échan- tillon	e ₁ CAS DU SOLVANT pur écart entre les indications des deux thermo- mètres	P POIDS de matière dans 100 gr. de solvant	e ₂ SOLUTION de F = 129° Ecart entre les indications des deux thermo- mètres	Δe = e ₁ + e ₂	PM = $\frac{26,7 \times p}{\Delta e}$ =
—	—	—	—	—	—
107	0,230	10,66	0,550	0,780	365
115	0,220	10,72	0,600	0,820	349
124	0,230	10,02	0,635	0,865	309
129	0,240	7,69	0,440	0,680	302

La benzylidène-benzylcyclopentanone F=129° ayant comme poids moléculaire 262, il semble qu'elle soit légèrement associée dans le benzène. Il faut remarquer que

le poids moléculaire trouvé se rapproche d'autant plus de la théorie que le point de fusion de l'échantillon est plus élevé. La précision de la méthode permet d'affirmer le poids moléculaire à 5 unités près.

§ 2. — Corps liquide

PRÉPARATION

La condensation d'une molécule de benzyl-cyclopentanone et d'une molécule d'aldéhyde benzoïque conduit à la cétone $F=129^{\circ}$ si l'on condense en présence de méthylate de sodium et à la cétone liquide si l'on opère en présence d'acide chlorhydrique sec, gazeux, à la température -15° .

De plus, la transposition de la cétone $F=129^{\circ}$ en solution dans le cyclohexanol, sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire, nous a conduit à la même cétone liquide.

Le procédé par condensation directe, plus simple, consiste à prendre par exemple 20 gr. de benzyl-cyclopentanone et 18,3 gr. d'aldéhyde benzoïque. On refroidit à -10° et fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, gazeux jusqu'à saturation. Après le traitement habituel, nous avons fractionné une huile jaunâtre dont les constantes sont plus élevées que celles indiquées par nos prédécesseurs.

E sous 20 mm. = $255-260^{\circ}$ au lieu de $E/18 = 248-250^{\circ}$
 $n_D^{15} = 1,5930$ en moyenne au lieu de $n_D^{19} = 1,5825$.

Nous avons tenté de purifier cette huile en la soumettant à nouveau à l'action de l'acide chlorhydrique sec. La coloration du produit après passage du gaz était tou-

jours brun-rouge très foncé, et, après le traitement habituel, le point d'ébullition et l'indice qui avaient diminué dans les premiers essais restèrent sensiblement constants dans les essais suivants.

Le meilleur rendement fut de 60 % en partant de 100 gr. de benzyl-cyclopentanone.

OPÉRATION n°	POIDS de cyclopentanone point de départ	PREMIER PASSAGE A HCl			DEUXIÈME PASSAGE A HCl		
		Poids d'huile obtenu	E	n _D	Poids d'huile obtenu	E	n _D
1	8 gr.	6,2 gr.	240-275°/13	1,5880 à 13°	3,2 gr.	260°/25 mm.	1,5960 à 10°
2	8	4,4	246°/15	1,5920 à 15°	10	260-62°/30 mm.	1,5894 à 17°
3	20	16	265°/28	1,5962 à 13°			
4	16	11	260°/30	1,5962 à 19°5	27	260°/25 mm.	1,5942 à 16°
5	20	15	245-70°/30				
6	40	35	257°/20	1,5962 à 19°5	20	260°/25 mm.	1,5927 à 25°
7	100		245-70°/25	1,5872 à 26°	100	258°/20 mm.	1,5865 à 28°

Un deuxième passage à l'acide chlorhydrique ne donne donc pas de résultats appréciables. Aussi, pour obtenir un produit aussi pur que possible, nous sommes-nous adressés à la semi-carbazone que nous avons ensuite hydrolysée.

La semi-carbazone fut préparée en employant les quantités bimoléculaires des réactifs dissous dans une solution d'alcool et d'eau. Nous en avons obtenu 55 gr. fondant à 161° pour l'échantillon le plus pur.

Par hydrolyse à l'acide sulfurique à 10 %, nous avons isolé la cétone liquide, qui, après 2 fractionnements, a présenté les constantes suivantes :

$$E = 236^{\circ}-237^{\circ}/17-18 \text{ mm.}$$

$$n_D = 1,5855 \text{ à } 16^{\circ}.5$$

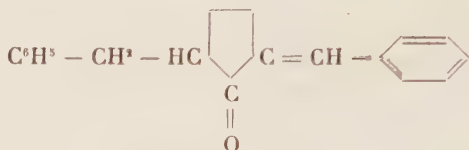
$$d = 1,0867 \text{ à } 16^{\circ}.5$$

Réfraction moléculaire trouvée 80.86

Réfraction moléculaire calculée 80,08

(calculée pour $C^{12}H^{16}O + 7$ doubles liaisons).

L'exaltation de la réfraction moléculaire $\Delta = 0,78$ correspond donc aux doubles liaisons « conjuguées » qui existent dans la molécule.



HYDROGÉNATION

6 gr. de cétone purifiés par passage par la semi-carbazone sont dissous dans 120 cc. d'alcool et hydrogénés par le nickel réduit. On absorbe en moins d'une demi-heure les premiers 500 cc. d'hydrogène. Après fixation de la quantité théorique, l'alcool est chassé aux deux tiers environ et la solution est refroidie. Elle laisse déposer 5 gr. de cristaux fondant à 36°-37° et à 38° après mélange avec la dibenzyle-cyclopentanone $F=39^\circ$. Comme il fallait s'y attendre s'il s'agissait d'un isomère de la cétone $F=129^\circ$, l'hydrogénation de la double liaison conduit à une dibenzyl-cyclopentanone.

Il faut noter que dans les mêmes conditions l'hydrogénation d'une benzylidène-benzyl-cyclopentanone liquide brute, n'avait fourni que le corps $F=58^\circ$.

SEMI-CARBAZONE

Une expérience d'abord faite en milieu alcoolique et avec des quantités équimoléculaires de réactifs, conduit à des rendements bien supérieurs si l'on double ces quantités et si l'on opère en milieu hydroalcoolique. Tous ces essais furent tentés sur la cétone liquide obtenue par condensation directe.

1) ESSAIS EN MILIEU ALCOOLIQUE. — RÉACTIFS
EN QUANTITÉ ÉQUIMOLÉCULAIRE.

A 2 gr. de cétone liquide dissous dans 10 cc. d'alcool, on ajoute 0,7 gr. d'acétate de soude et 0,9 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide. Après chauffage au reflux pendant 10 heures et traitement habituel, on obtient une masse gommeuse incristallisable. Deux essais furent ainsi abandonnés pendant un mois et la masse gommeuse reprise par très peu d'alcool chaud. Par refroidissement très lent on a pu isoler 1,6 gr. de cristaux qui, purifiés dans l'alcool, fondent à 158°-159°.

L'analyse correspond bien à la semi-carbazone.

Pesée	0.0971 gr.	}	N % trouvé . . .	13,06
N recueilli. . . .	11.3 cc. à 18°,5		N % calculé . . .	13,17
Pression.	745,6 mm à 19°			

2) ESSAIS EN MILIEU EAU-ALCOOL. — RÉACTIFS
EN QUANTITÉS BIMOLÉCULAIRES.

5 gr. de cétone liquide sont dissous dans 50 cc. d'alcool. On y ajoute 25 cc. d'eau et en général un louche apparaît, que l'on fait disparaître par une nouvelle addition d'alcool. On utilise une proportion de 100 cc. d'alcool pour 25 cc. d'eau. Après un reflux de 8 heures, on traite à la manière habituelle et recueille une masse gommeuse gris-verdâtre que l'on sèche rapidement sous vide et reprend par la plus petite quantité possible d'alcool chaud. Il y a précipitation par refroidissement.

Nous avons ainsi obtenu 2 à 2,5 gr. de semi-carbazone de premier jet, fondant à 155°-158° à partir de 5 gr. de cétone.

En opérant sur de plus grandes quantités, 20 gr. de cétone par exemple, il est préférable de chasser partielle-

ment l'alcool avant de précipiter par l'eau; 100 gr. de cétone ainsi traités ont fourni 37 gr. de semi-carbazone de premier jet. Par purification dans l'alcool, nous avons remonté le point de fusion à 161°.

Nous avons pu, en utilisant cette méthode, obtenir des produits cristallisés à partir de masses gommeuses provenant des essais en milieu alcoolique pur, avec des quantités monomoléculaires de réactifs. De même un essai tenté en milieu alcoolique pur en présence de quantités bimoléculaires, et qui n'avait conduit qu'à des gommages, a fourni, après reprise par le présent mode opératoire, la semi-carbazone précédemment obtenue.

SEMI-CARBAZONE DU LIQUIDE

OBTENUE PAR TRANSPOSITION DU CORPS F=129°.

La transposition de la cétone F=129° par l'acide chlorhydrique conduit à une huile ne cristallisant pas. Il était nécessaire de tenter une semi-carbazone à partir de cette huile pour voir si elle était identique à la cétone liquide obtenue par condensation directe.

Un essai sur 2,5 gr. d'huile de transposition a permis d'isoler 0,5 gr. de cristaux fondant à 155°-156° après mélange avec la semi-carbazone de cétone liquide.

La transposition du corps F=129° à l'acide chlorhydrique conduit donc à la même cétone liquide que la condensation directe de l'aldéhyde benzoïque et de l' α -benzylcyclopentanone en présence d'acide chlorhydrique.

HYDROLYSE DE LA SEMI-CARBAZONE.

Après avoir fait une pâte avec la semi-carbazone et l'acide sulfurique à 10 % dans les conditions précédemment indiquées, on chauffe au reflux pendant 8 heures. Le traitement habituel (décantation, extraction à l'éther,

neutralisation, séchage), conduit, après fractionnement à la cétone liquide passant à 236°-237° sous 17 à 18 mm.

C'est sur le produit ainsi obtenu que nous avons pris les constantes indiquées précédemment.

OXIME

Le premier essai fait en dissolvant 1 gr. de cétone liquide dans 50 cc. d'alcool et en chauffant au reflux pendant 5 heures en présence de 0,3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,35 gr. d'acétate de soude conduisit à une masse gommeuse. Nous avons pu obtenir un produit cristallisé en opérant en milieu hydroalcoolique avec des quantités bimoléculaires de réactifs.

Un second essai fut tenté en dissolvant 5 gr. de cétone liquide dans 75 cc. d'alcool. On y ajouta 15 cc. d'eau et des quantités bimoléculaires de réactifs. Après un reflux de 4 heures et précipitation par l'eau, la masse fut reprise à l'alcool et les cristaux purifiés fondirent à 174°. Nous obtînmes, 1,6 gr. de semi-carbazone cherchée ainsi que le confirme l'analyse.

Matière	0,2585 gr.	}	N % trouvé . . .	5,22
N recueilli	12,5 cc. à 15°		N % calculé . . .	5,05
Pression	741,5 mm. à 15°			

DISTILLATION

La distillation n'altère pas la cétone liquide. Lors de sa fabrication, après le premier traitement à l'acide chlorhydrique, le fractionnement conduit à trois portions distillant respectivement de 230° à 240° sous 20 mm., 240°-280° sous 20 mm. et à température supérieure à 280° sous 20 mm. La fraction 240°-280°, de beaucoup la plus importante, est de nouveau soumise à l'action de l'acide

chlorhydrique. On recueille la portion 245°-275° sous 20 mm. qui, redistillée, donne une huile E=255° sous 25 mm.

Après passage par la semi-carbazone, le point d'ébullition du liquide est sensiblement abaissé : 236°-237° sous 18 mm.

Notons que quelques échantillons d'huile ont, au refroidissement, laissé déposer quelques cristaux. Après essorage, nous avons tenté de préparer une semi-carbazone, mais la faible quantité de matière utilisée n'a conduit à aucun résultat.

ACTION DU RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET

2,5 gr. de cétone liquide furent soumis au rayonnement ultra-violet. La masse de plus en plus visqueuse se présentait à température ordinaire sous forme d'une gomme très dure et cassante qu'il fallait chauffer vers 70° pour pouvoir faire des prélèvements.

Nous en fîmes deux analyses : la première après 3 semaines d'exposition (moyenne 10 heures par jour); la seconde au bout de 6 semaines et demie.

Comme on le voit, en 3 semaines la cétone a fixé de l'oxygène, phénomène également observé en soumettant au rayonnement ultra-violet diverses combinaisons benzylidéniques, ainsi que nous le verrons plus loin.

Première analyse.

Matière . . .	0,1756 gr.	}	H %	6,41
H ² O	0,1013			
CO ²	0,5198		C %	80,72

Deuxième analyse.

Matière . . .	0,1944 gr.	}	H %	6,42
H ² O	0,1124			
CO ²	0,5746		C %	80,60

De la première à la seconde analyse, la composition du produit n'a donc pas varié. Rappelons que le calcul théorique des pourcentages de carbone et d'hydrogène donne :

pour $C^{19}H^{18}O$. . .	H % = 6,87	C % = 87,02
pour $C^{19}H^{18}O^3$. . .	H % = 6,15	C % = 77,55

EBULLIOSCOPIE

Nous avons tenté une détermination ébullioscopique dans le benzène.

Cas du solvant pur : Ecart entre les indications des deux thermomètres e_1 =	0,275
Solution de cétone : Ecart entre les indications des deux thermomètres e_2 =	0,750

$$\Delta e = 0,275 + 0,750 = 1,025$$

Poids de liquide p dans 100 gr. de benzène 10,50 gr.

$$\text{Masse moléculaire } M = \frac{k \times p}{\Delta e} = \frac{26,7 \times 10,5}{1,025} = 273$$

Le poids moléculaire d'une benzyldène-benzyl-cyclopentanone étant de 262, la cétone liquide ne présente aucune anomalie dans le benzène. De tous ces résultats il résulte que c'est l'isomère de la cétone $F=129^\circ$.

§ 3. — Corps $F=240^\circ$

PREPARATION

On l'obtient à côté de la cétone $F=129^\circ$ dans l'hydrogénation incomplète de la combinaison dibenzyldénique $F=190^\circ$.

De plus, la cétone $F=129^\circ$, par abandon, se transforme lentement en corps $F=240^\circ$. Nous avons préparé ce der-

nier en exposant le corps $F=129^{\circ}$ au rayonnement ultraviolet pendant 70 à 100 heures. Par extraction à l'alcool, on sépare la cétone $F=129^{\circ}$ n'ayant pas été transformée. Nous avons tenté de purifier le corps $F=240^{\circ}$ dans l'alcool amylique où il est relativement soluble à chaud (35 gr. par litre à l'ébullition). Mais les cristaux qui se déposaient par refroidissement n'ont jamais présenté de point de fusion supérieur à 232° . Des purifications dans le benzène par contre ont permis d'obtenir un produit fondant à 239° - 240° .

Le corps $F=240^{\circ}$ se présente en fins cristaux blancs. Il est très peu soluble dans la plupart des solvants ordinaires. Les meilleurs sont le benzène (qui en dissout 6 gr. dans 100 cc. à l'ébullition), l'alcool amylique, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Tous les détails concernant l'action des rayons ultraviolets sur la cétone $F=129^{\circ}$, ont été donnés précédemment lors de l'étude de cette dernière.

Les essais qui suivent, dans lesquels d'ailleurs nous n'avons pas obtenu de résultats, sauf pour la distillation, avaient pour but de préciser si le corps $F=240^{\circ}$ était un isomère de la cétone liquide et de la cétone $F=129^{\circ}$.

OXYDATION

1 gr. de corps $F=240^{\circ}$ est dissous dans 100 cc. d'acétone ne décolorant plus le permanganate. On tente l'oxydation par une solution de 2 gr. de permanganate dans 400 cc. d'acétone. Cet essai répété 3 fois a donc permis de traiter 3 gr. de produit. La décoloration est très lente. Le traitement habituel a donné :

1) *Des produits acides.* Après épuisement du bioxyde de manganèse essoré, la solution aqueuse, concentrée, a été additionnée d'acide sulfurique. Nous avons constaté

un fort dégagement de gaz carbonique et une odeur très nette d'acide formique, due sans doute à l'oxydation de l'acétone.

2) *Des produits neutres.* Après avoir chassé l'acétone, nous avons recueilli 2,65 gr. de matière première non transformée et une huile brune qui, par extraction à l'éther, a fourni 0,15 gr. de cristaux impurs fondant à 220°, et à 225°, après mélange avec le produit initial.

Il n'y a donc pas eu d'oxydation dans les conditions de l'expérience.

HYDROGÉNATION

M. De Demo indique « qu'une hydrogénation au nickel réduit en milieu alcoolique est impossible à cause de la faible solubilité du corps F=240°. Une hydrogénation au platine à 80° dans l'acide acétique n'a pas donné de meilleurs résultats ».

Nous avons recommencé ces essais sans avoir d'ailleurs plus de succès que notre prédécesseur.

1) HYDROGÉNATION AU PLATINE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

Nous avons dissous 1 gr. de corps F=240° dans 250 cc. d'acide acétique à l'ébullition. Au refroidissement, il se dépose 0,8 gr. de cristaux. L'essai sur les 0,2 gr. de matière restée en solution permet la fixation de 100 cc. d'hydrogène en 5 minutes. Mais ce volume est de l'ordre de celui des erreurs d'expérience dues surtout à la dilatation.

Après avoir chassé l'acide, nous avons retrouvé 0,15 gr. de cristaux fondant à 205°-210°. Il s'était également formé une huile que nous avons extraite à l'éther. Sur le décigramme de produit obtenu, nous avons essayé de faire la combinaison tétrahydropyronique par addition de 0,15 gr. de benzaldéhyde et passage d'acide chlorhydrique : nous n'avons pu isoler de produit cristallisé.

2) HYDROGÉNATION AU NICKEL.

a) *Dans l'alcool éthylique* : 3 gr. de corps $F=240^{\circ}$ furent ajoutés à 150 cc. d'alcool à l'ébullition. La matière initiale n'est pas dissoute. Nous avons tenté d'hydrogéner en ajoutant successivement 3 charges de nickel réduit. Nous avons retrouvé le corps $F=240^{\circ}$ inaltéré.

b) *Dans l'alcool amylique* : 2 gr. de corps $F=240^{\circ}$ sont dissous dans 175 cc. d'alcool amylique à 125° . L'hydrogénation à cette température, après avoir ajouté 3 charges successives de catalyseur, fut impossible. La matière première a été récupérée intégralement.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Nous avons tenté une transposition en dissolvant 2 gr. de corps $F=240^{\circ}$ dans 1000 cc. de cyclohexanol. Après passage de l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à saturation à la température ordinaire, nous avons laissé en contact pendant 48 heures.

Le traitement habituel nous a permis de retrouver 1,6 gr. de matière fondant à 230° . Le filtrat neutralisé au carbonate de soude a encore laissé déposer 0,2 gr. de cristaux $F=205^{\circ}$ - 210° .

Il restait une huile jaune-orangé. Nous avons entraîné le cyclohexanol à la vapeur d'eau et extrait le résidu à l'éther. Nous avons obtenu de la sorte 0,15 gr. d'une huile brune très visqueuse ne cristallisant pas.

SEMI-CARBAZONE

Des essais systématiques ont montré qu'il était possible d'obtenir la semi-carbazonne de la cétone $F=129^{\circ}$ dans l'alcool éthylique (rendement 50 à 60 %) et dans l'alcool

propylique (rendement 25 %). On n'obtient par contre aucun résultat dans l'acide acétique et dans les alcools butylique et amylique.

Si le corps $F=240^{\circ}$ est un isomère des cétones liquide et $F=129^{\circ}$, ses dérivés, donc sa semi-carbazone, doivent être différents des dérivés fournis par les deux cétones précédentes.

Des essais d'obtention de semi-carbazone dans l'alcool éthylique à froid et à chaud n'avaient donné aucun résultat à M. Louis.

Nous avons recommencé ces essais dans l'alcool propylique. Une première expérience, faite en présence des quantités calculées de réactifs et avec un chauffage au reflux, de 14 heures, conduisit à la matière première inaltérée.

Il en fut de même d'un second essai, fait également sur 2 gr. de corps $F=240^{\circ}$, 150 cc. d'alcool propylique, mais en présence de 4 molécules de réactifs pour une de cétone. Après un reflux de 18 heures, nous avons chassé l'alcool sous vide et retrouvé des cristaux fondant à 240° .

DISTILLATION

5 gr. de corps $F=240^{\circ}$ furent distillés sous vide sans préchauffage. La température d'ébullition fut de 275° - 278° sous 20 mm. La masse cristalline fut reprise à l'alcool et laissa déposer 0,8 gr. de produit fondant à 225° et ensuite 3 gr. de cristaux fondant à 125° - 127° .

Il y a donc retour à la cétone $F=129^{\circ}$ par distillation.

EBULLIOSCOPIE

La solubilité du corps $F=240^{\circ}$ est trop faible dans le benzène à froid pour permettre de faire une cryoscopie.

Par contre, à l'ébullition, la solubilité étant de 6 gr. pour 100 de solvant, une ébullioscopie est possible.

Nous avons fait deux déterminations sur deux échantillons fondant respectivement à 236° et 240°.

1) *Echantillon F=236°-237° :*

Solvant pur: Ecart entre les indications
des thermomètres $e_1 = 0,220$

Solution de corps F=240°: Ecart entre
les indications des thermomètres $e_2 = 0,040$

$$\Delta e = 0,220 - 0,040 = 0,180 \quad (1)$$

Poids p de corps F = 240° dans 100 gr. de
benzène. 4,96 gr.

$$M = \frac{26,7 \times 4,96}{0,180} = 736$$

2) *Echantillon F=240° :*

Solvant pur: Ecart entre les indications
des thermomètres $e_1 = 0,230$

Solution de corps F = 240°: Ecart entre
les indications des thermomètres $e_2 = 0,020$

$$\Delta e = 0,230 - 0,020 = 0,210$$

Poids p de corps F = 240° dans 100 gr. de
solvant 6,28 gr.

$$M = \frac{26,7 \times 6,28}{0,210} = 798$$

(1) Dans le cas présent $\Delta e = e_1 - e_2$ et non plus $e_1 + e_2$ comme pour les ébullioscopies précédentes, car il s'agit de différences algébriques de températures. Rappelons en effet que dans une telle détermination, on utilise deux thermomètres: T, témoin, indique la température d'ébullition du benzène pur, T' sert pour la solution du corps considéré.

Dans un premier essai, fait sur le solvant pur, T indique t_1 et T' indique t'_1 . On calcule $e_1 = |t_1 - t'_1|$.

Dans un deuxième essai, T donne la température t_2 de C_6H_6 , et T' donne t'_2 température de la solution. On calcule $e_2 = |t_2 - t'_2|$.

Pour les cétones liquides et F = 129°, nous avons observé $t_1 > t'_1$ et $t_2 < t'_2$, tandis que pour le corps F = 240° nous avons eu $t_1 > t'_1$ et $t_2 > t'_2$, ce qui explique le résultat obtenu.

Rappelons que pour un trimère la masse moléculaire est égale à 786.

Tous ces essais chimiques et physico-chimiques indiquent que le corps $F=240^\circ$ est un trimère du corps $F=129^\circ$.

CHAPITRE II

ÉTUDES DIVERSES CONCERNANT DES COMBINAISONS BENZYLIDÉNIQUES

§ 1. — Action du rayonnement ultra-violet sur diverses combinaisons benzylidéniques

Rappelons que nous avons précédemment indiqué en détail l'action des rayons ultra-violets sur la benzylidène benzyl-cyclopentanone $F=129^{\circ}$ (qui se transforme en son polymère $F=240^{\circ}$) et sur son isomère liquide qui fixe de l'oxygène.

Nous avons soumis d'autres cétones à ce rayonnement.

BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYL-CYCLOPENTANONE $F=57-58^{\circ}$

Un échantillon laissé par M. De Demo fondant à $57^{\circ}-58^{\circ}$ voit ainsi son point de fusion baisser chaque jour pour arriver le 6^e jour à 42° (un jour de travail représente environ 10 heures d'irradiation. Après 8 jours, le produit s'est transformé en huile verdâtre à odeur forte. Le 11^e jour l'exposition est interrompue pendant deux semaines. A la reprise de l'irradiation, la masse est à nouveau solide. On fait une analyse après 19 jours entiers d'exposition. Toute la substance est alors dissoute dans l'éther

qui, par évaporation, laisse déposer des cristaux qu'on expose pendant 12 jours, puis analyse. Une dernière analyse est enfin faite après un total de 2 mois d'insolation.

TEMPS d'exposition	MATIÈRE prise	POIDS H ¹ O	POIDS CO ²	H %	C %
19 jours	0,2244 gr.	0,1392 gr.	0,6119 gr.	6,89	74,40
31 jours	0,2024	0,1152	0,5259	6,32	70,85
56 jours	0,1996	0,1160	0,5176	6,46	70,71

Rappelons que les pourcentages théoriques sont les suivants :

THÉORIE pour —→	C ¹³ H ¹⁴ O	C ¹³ H ¹⁴ O ²	C ¹³ H ¹⁴ O ³
C %	83,87	77,22	71,55
H %	7,52	6,98	6,42

Cette benzylidénique fixe donc de l'oxygène.

BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYL-CYCLOHEXANONE
F = 61°

Le point de fusion initial F=61°-62° tombe en trois jours à 51°-52°. Le 4^e jour on obtient une huile jaune-verdâtre d'odeur forte. On interrompt alors l'exposition pendant deux semaines, puis on retrouve une masse pâteuse qui durcit de plus en plus. Après 15 jours d'exposition totale, la masse est reprise à l'alcool, séchée sur porcelaine poreuse, purifiée à l'alcool et finalement on obtient des cristaux blancs fondant à 121°. Ces cristaux, après mélange avec le produit C¹³H¹⁴O³ d'oxydation décrit par M. Robinet (F=122°-123°), fondent à 122°.

Il y a donc encore ici fixation assez rapide d'oxygène.

DIBENZYLIDÈNE-CYCLOPENTANONE F = 190°

Nous avons soumis la cétone F=190° au rayonnement ultra-violet, pour voir en particulier si l'on obtiendrait la dibenzylidène-cyclopentanone F=131° (préparée par distillation de l'isomère F=190°).

Nous avons observé une transformation lente : la matière première jaune-pâle devient de plus en plus orangé et le point de fusion baisse : en un mois, il passe de 190° à 165° environ. Au bout d'un mois et demi, le produit fondant vers 150° est repris par l'alcool.

Nous avons obtenu les dépôts successifs suivants :

1^{er} *dépôt* : 0,35 gr. d'un produit blanc très peu soluble dans l'alcool fondant vers 240°-245° en se décomposant partiellement.

2^e *dépôt* : Il est constitué par la dibenzylidène-cyclopentanone F=190° non transformée; il fond à 180° et à 185° après mélange avec la matière initiale.

3^e *dépôt* : Il est très faible : 0,1 gr. de substance jaune fondant mal entre 135° et 140°.

4^e *dépôt* : C'est le produit final obtenu après évaporation totale du solvant. Il se présente sous forme d'un vernis brunâtre que l'on pulvérise facilement et qui fond entre 90° et 100°. Nous en avons obtenu 0,8 gr.

Nous n'avons fait aucune analyse et ne pouvons pas dire à présent ce que représentent ces différents produits.

DIBENZYLIDÈNE-CYCLOHEXANONE F = 118°

Comme pour le produit précédent, nous avons remarqué une augmentation de l'intensité de la couleur. Le point de fusion qui, après un mois d'irradiation, était aux envi-

rons de 100°-105°, se fixait, après deux mois à 110° environ. Une analyse donna les résultats suivants :

Matière. . . .	0,1666 gr.	} H % trouvé. 6,28 C % trouvé. 84,56
Poids de H ² O. . .	0,0942	
Poids de CO ² . . .	0,5166	

La théorie prévoit :

pour C ²⁰ H ¹⁸ O. . .	H = 6,56 % et C = 87,59 %
pour C ²⁰ H ¹⁸ O ² . . .	H = 6,20 % et C = 82,75 %

BENZYLIDÈNE-ISOPROPYL-CYCLOPENTANONE

F = 79°

Le point de fusion a baissé lentement et, après trois mois, nous avons obtenu une masse très pâteuse que nous avons analysée.

Matière. . . .	0,1677 gr.	} H % trouvé. 7,36 C % trouvé. 73,03
Poids de H ² O. . .	0,1111	
Poids de CO ² . . .	0,4489	

La théorie prévoit :

pour C ¹⁵ H ¹⁸ O . . .	H = 8,41 %	C = 84,11 %
pour C ¹⁵ H ¹⁸ O ² . . .	H = 7,82 %	C = 78,20 %
pour C ¹⁵ H ¹⁸ O ³ . . .	H = 7,31 %	C = 73,71 %

La cétone a donc fixé 0².

BENZYLIDÈNE-ISOPROPYL-CYCLOPENTANONE

LIQUIDE

Après deux mois d'exposition, l'analyse de la matière qui n'avait extérieurement pas changé d'aspect, a donné :

Matière. . . .	0,2894 gr.	} H % trouvé. 7,70 C % trouvé. 76,10
Poids de H ² O. . .	0,2004	
Poids de CO ² . . .	0,8075	

Il y a donc ici encore fixation d'oxygène.

DIPARATOLYLIDÈNE-CYCLOPENTANONE

F = 235-236°

Après un mois d'exposition, on observe un changement de couleur qui passe du jaune citron à l'ocre. Le point de fusion baisse de 8° à 10°. Après trois mois, le point de fusion étant de 200° environ, nous avons fait une analyse sur une matière assez peu homogène :

Matière. . . .	0,1397 gr.	} H % trouvé. 6,38 C % trouvé. 81,50
Poids de H ² O. .	0,0804	
Poids de CO ² . .	0,4175	

La théorie prévoit :

pour C ¹¹ H ²⁰ O . .	H = 6,94 %	C = 87,50 %
pour C ²¹ H ²⁰ O ² . .	H = 6,58 %	C = 82,92 %
pour C ¹¹ H ²⁰ O ³ . .	H = 6,25 %	C = 78,75 %

On observe encore une fixation d'oxygène.

DIHEXAHYDROBENZYLIDÈNE-CYCLOPENTANONE

F = 123°



Bien que ce corps ne soit pas à proprement parler une combinaison benzylidénique, nous l'étudierons ici. Le point de fusion de cette substance diminue assez rapidement et, après un mois d'exposition, le produit suinte à 85° et fond à 90°-100°. Par extraction à l'alcool, nous avons isolé de la matière première inaltérée et une masse brune, gommeuse, qui cristallise lentement.

§ 2. — Benzylidène-isopropyl-cyclopentanone

La condensation de l' α -isopropyl-cyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du méthylate de sodium a permis à Wallach d'isoler une combinaison benzylidénique fondant à 79°-80°. Nous avons répété cette condensation; la benzylidène-isopropyl-cyclopentanone obtenue fondait à 65°, donc beaucoup plus bas que l'avaient indiqué nos prédécesseurs. Par reprise à l'alcool, le point de fusion a remonté à 75°-76°, mais la majeure partie de la substance a fondu vers 65°. Par distillation de ces portions basses, très gommeuses, nous avons obtenu une huile distillant à 191° sous 15 mm. et qui, au refroidissement, par reprise à l'alcool, a donné une combinaison benzylidénique fondant à 78°-79°.

De plus, M. Louis, reprenant un essai tenté par MM. Cornubert et De Demo, a condensé les matières premières par un courant d'acide chlorhydrique sec. Il a obtenu un liquide jaune E=194°-196° sous 18 mm. ayant la composition d'une benzylidène- α -isopropyl-cyclopentanone.

Nous avons à notre tour repris cette condensation. En partant de 50 gr. d'isopropyl-cyclopentanone et de 45 gr. de benzaldéhyde, nous avons isolé 40 gr. d'huile dont les constantes sont :

$$\left. \begin{array}{l} E = 162-163^\circ \text{ sous } 11 \text{ mm.} \\ n_D = 1,5372 \text{ à } 17^\circ \\ d = 1,0214 \text{ à } 17^\circ \end{array} \right\} RM = 65,44 \text{ (RM théorique} = 65,25)$$

1° OXYDATION

Nous avons tenté une oxydation comparée de ces deux cétones : à une solution de 3 gr. de l'une ou de l'autre dans 50 cc. d'acétone, nous avons ajouté une solution de

7,5 gr. de permanganate dans le même solvant. La vitesse de décoloration (1 heure environ) est sensiblement la même dans les deux cas; nous ne retrouvons donc pas ici la différence de vitesse d'oxydation relatée par M. Louis à propos des deux benzylidène- α -méthyl-cyclohexanones stéréoisomères.

2° SEMI-CARBAZONES

En opérant à chaud et avec des quantités équimoléculaires de réactifs, M. Louis avait obtenu un corps $F=206-207^\circ$ répondant à la composition de la semi-carbazone de la cétone $F=79^\circ$. La substance liquide, traitée de la même manière, n'avait conduit à aucun résultat.

Nous avons répété ces essais et avons obtenu la semi-carbazone du corps $F=79^\circ$. Dans le cas de la cétone liquide, un essai fait avec les quantités bimoléculaires de réactifs n'avait conduit après 2 h. 30 de reflux qu'à des gommes incristallisables. Par reprise par un mélange hydro-alcoolique (5 gr. de cétone liquide + 100 cc. alcool + 20 cc. eau) et après un reflux de 8 heures, nous avons, à la suite du traitement ordinaire, obtenu des cristaux blancs qui, après plusieurs purifications dans l'alcool, fondirent à $169^\circ-170^\circ$. L'analyse correspond bien au dérivé attendu :

Matière	0,2070 gr.	} N % trouvé . . . 15,67 N % calculé . . . 15,50
N recueilli	28,1 cc. à 13°	
Pression	747,6 mm. à 13°	

Nous avons de plus tenté un essai ayant pour but de déterminer quelle était la cétone qui donnait le plus facilement la semi-carbazone. Le parallélisme est en effet intéressant à établir entre les benzylidène-isopropyl-cyclopentanones et les 2 combinaisons benzylidéniques iso-

mères d' α -méthyl-cyclohexanone et cyclopentanone chez lesquelles l'isomère liquide réagit toujours plus difficilement que l'autre.

Une première expérience avec 1 molécule de cétone $F=79^\circ$ (3 gr.) et 1 molécule de cétone liquide (3 gr.), en présence d'une molécule des réactifs dissous dans 100 cc. d'alcool et 25 cc. d'eau n'a conduit, après un reflux de 3 heures, qu'à retrouver la cétone $F=79^\circ$ n'ayant pas réagi, et une masse visqueuse.

Nous fîmes un autre essai en utilisant les conditions de concentration qui nous avaient permis de préparer la semi-carbazone du corps $F=79^\circ$: chauffage pendant 2 h. 30 de 1 molécule de chaque cétone pour 1 molécule et demi de réactifs dans 100 cc. d'alcool et 25 cc. d'eau. Cette fois encore nous avons retrouvé la cétone solide inaltérée et des masses refusant de cristalliser.

Il nous est donc impossible de conclure.

3° OXIMES

Les deux benzyldène-isopropyl-cyclopentanones traitées par des quantités deux et cinq fois moléculaires n'ont pas permis de préparer d'oxime.

§ 3. — Diparatolyldène. — Cyclopentanone

Dans le but d'étudier diverses cyclanones disubstituées en α et α' , nous avons condensé la cyclopentanone avec l'aldéhyde paratoluique en employant les conditions de la préparation de la dibenzyldène-cyclopentanone.

A 6 gr. de cyclopentanone, nous avons ajouté 18 gr. d'aldéhyde paratoluique et une solution de 0,3 gr. de sodium dans 75 cc. d'alcool absolu. La prise en masse est

également très rapide (quelques minutes) et après un contact d'une demi-heure après précipitation par l'eau, nous avons obtenu 18 gr. d'un corps jaune difficilement soluble dans l'alcool qui, après purification dans le chloroforme, a fondu à 235°-236°. Le rendement de l'opération est d'environ 75 %.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière . . .	0,2430 gr.	}	H %	7,06
Poids H ² O . .	0,1545		C %	87,53
Poids CO ² . .	0,7800			

La théorie prévoit C % = 87, 50 et H % = 6, 94.

Nous avons comparé les solubilités de la dibenzylidène-cyclopentanone F=190° et de la diparatolylidène-cyclopentanone ainsi préparée.

La première est faiblement soluble dans l'éther de pétrole, les alcools méthylique et éthylique; elle est soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone. Les meilleurs solvants sont le chloroforme, même à froid, le benzène et l'acétone à leur température d'ébullition. La diparatolylidène-cyclopentanone est encore moins soluble d'une manière générale : sa solubilité très faible dans l'éther, l'éther de pétrole, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone et le tétrachlorure de carbone, est meilleure dans le benzène et très acceptable dans le chloroforme qui est son meilleur solvant.

Nous avons limité notre étude du corps F = 235°-236° à l'action du rayonnement ultra-violet et à l'effet de la distillation.

L'action des rayons ultra-violetes a été relatée précédemment : le point de fusion baissa jusqu'aux environs de 200° et la matière alors analysée avait fixé de l'oxygène. Une première distillation fut effectuée sur 5 gr. de pro-

duit, sans préchauffage. La matière passa vers 325° sous 20 mm. Après refroidissement, nous avons obtenu une masse cristalline dont le point de fusion est d'environ 220° ; un résidu de pyrogénéation restait dans le ballon. Par reprise à l'alcool du produit distillé, les premiers cristaux fondirent à 230° .

Une deuxième distillation fut également tentée sur 5 gr. de corps F= 235° - 236° , mais après une demi-heure de préchauffage sous vide, à la température d'ébullition. Nous avons obtenu les mêmes résultats que précédemment, mais le résidu pyrogéné fut beaucoup plus considérable que dans le premier cas.

Par distillation la diparatolylidène-cyclopentanone n'est donc pas modifiée dans les conditions de nos expériences.

DEUXIÈME PARTIE

Étude des $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones

On connaît deux $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones qui ont été décrites en particulier par M. De Demo. Ce dernier a montré de plus qu'il y avait possibilité de passer d'un corps à l'autre, mais sans préciser la nature de ces corps.

Nous allons décrire les expériences que nous avons entreprises dans ce but.

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DES AGENTS CHIMIQUES ET PHYSIQUES SUR LES CÉTONES $F=39^{\circ}$ ET $F=58^{\circ}$

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

La dibenzyl-cyclopentanone $F=39^{\circ}$ s'obtient par hydrogénéation de la combinaison dibenzylidénique $F=190^{\circ}$ en présence de nickel réduit.

La dizenzyl-cyclopentanone $F=58^{\circ}$ s'obtient par transposition du corps $F=39^{\circ}$ sous l'influence de divers agents: acide chlorhydrique, soude, éthylate de sodium. Nous avons employé la soude pour la préparation de ce corps.

DIBENZYLIDÈNE-CYCLOPENTANONE $F=190^{\circ}$.

Nous avons suivi, pour la préparer, le mode opératoire indiqué par M. De Demo :

8 gr. de cyclopentanone (1 molécule) et 23 gr. d'aldéhyde benzoïque (2 molécules) sont condensés en refroidissant sous l'influence de l'éthylate de sodium à raison de 0,3 gr. de sodium pour 80 cc. d'alcool absolu. La prise en masse est rapide et, après une demi-heure de contact, on précipite par un excès d'eau, essore, lave et purifie par cristallisations dans l'alcool. Le rendement est de 90 à 95 %.

HYDROGÉNATION DE LA CÉTONE $F=190^{\circ}$.

Nous avons hydrogéné en milieu alcoolique, à la température de 75° , en présence de nickel réduit. Ce dernier fut préparé en séchant 10 gr. de formiate de nickel vers 165° - 175° dans un four électrique, sous vide d'une trompe à eau (le séchage dure trois quarts d'heure environ), puis en calcinant le produit dans le même four, à 325° - 350° , jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

L'hydrogénation se fait par portions de 10 gr. de corps dibenzylidène $F=190^{\circ}$ dissous dans 150 cc. d'alcool. L'ampoule est placée dans un appareil à secouer chauffé électriquement. Quand la quantité théorique d'hydrogène est fixée (1900-2000 cc.), on filtre la solution alcoolique. Le nickel est utilisé pour des opérations ultérieures. Il est préférable à ce moment de réunir plusieurs essais pour en chasser les deux tiers d'alcool. Il ne faut pas essayer d'éliminer tout le solvant, car on favorise la formation d'huile. Le traitement de ces huiles dont nous avons obtenu d'importantes quantités, sera indiqué ultérieurement. La solution alcoolique laisse alors déposer la dibenzyl-cyclopentanone $F=39^{\circ}$ par refroidissement.

CATALYSEURS.

Nous avons fait environ 140 hydrogénations et utilisé pour cela 20 catalyseurs qui se sont montrés fort variables quant au nombre d'opérations réalisées et à la vitesse d'hydrogénation. Suivant les nickels nous avons pu réaliser de une à 22 opérations, les temps nécessaires variant de 15 minutes à plus de 4 heures. La durée moyenne d'une hydrogénation est de 1 heure à 1 heure et demie. Ces divers nickels ont été fournis par 3 échantillons de formiate. Leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau suivant.

	NOMBRE DE NICKELS utilisés	NOMBRE moyen d'opérations effectuées par chaque nickel	DURÉE moyenne d'une hydro- génation	DURÉE minima
			heures	minutes
Formiate A	7	6 (max. = 11)	1 30	35
Formiate B	9 de qualité ordi- naire	5	1 15	45
	2 d'excellente qualité	(B ¹ 22	0 22	15
		(B ² 16	0 40	20
Formiate C	2	(C ¹ 14	0 45	30
		(C ² 5	0 45	35

TRAITEMENT DES HUILES.

En fin de cristallisation de la cétone F=39°, nous avons obtenu des quantités importantes d'huiles qui refusèrent de cristalliser, malgré nos efforts. Après 140 hydrogénations, nous avons ainsi environ 400 gr. de liquide jaune d'odeur forte.

Nous avons fractionné le tout et avons obtenu en tête 30 cc. environ d'alcool sentant fortement l'aldéhyde benzoïque, puis une huile jaune passant à 245°-250° sous 30 mm. Après abandon de quelques heures et sans être amorcée, la masse entière laissa déposer des cristaux fondant à 35°-36° et à 37° après mélange avec la cétone F=39°.

Nous avons de la sorte récupéré 300 gr. environ de cétone F=39°.

PRÉPARATION DE LA CÉTONE F=58°.

M. De Demo a indiqué que la dibenzyl-cyclopentanone F=39° se transforme en le corps F=58° sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de la soude ou de l'éthylate de sodium. Après plusieurs essais, nous avons choisi la soude

comme agent de transposition et ceci pour les raisons suivantes :

1) *L'acide chlorhydrique* a l'inconvénient de transformer lentement. Alors qu'à la température ordinaire, les premiers cristaux apparaissent en quelques minutes avec la soude, il faut attendre au moins un jour pour obtenir un dépôt appréciable avec l'acide chlorhydrique.

2) *L'éthylate de sodium* a tendance à donner en fin de transformation des masses visqueuses inutilisables, car son action est très énergique. De plus, quand d'une opération sur 5 gr. de cétone $F=39^{\circ}$ nous avons voulu passer à un essai sur 20 gr., nous n'avons trouvé en fin de traitement que des huiles ne cristallisant pas.

3) *La soude* a fourni un rendement presque quantitatif. A la suite d'essais systématiques, nous sommes arrivé à déterminer la quantité optima de soude à utiliser. Dans tous ces essais, nous avons ajouté, à la solution de cétone $F=39^{\circ}$ dans l'alcool, des quantités variables de solution alcoolique de soude fraîchement préparée.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant. Sauf pour les trois premiers essais (où nous avons opéré sur 2 gr. de matière première), nous avons fait nos expériences sur 0,5 gr. de cétone $F=39^{\circ}$.

Les solutions furent préparées de telle façon que le même poids de cétone $F=39^{\circ}$ était dissous dans le même volume d'alcool dans tous les essais, mais en présence de poids de soude variables.

Les conditions optima sont donc d'employer une solution alcoolique de soude $N/5$ (8 gr. par litre). On y dissout le corps $F=39^{\circ}$ à raison de 1 gr. dans 10 cc. de solution alcoolique. On laisse en contact pendant une heure à une heure et demie et essore le premier dépôt (c'est le plus important). Le deuxième dépôt vient quinze heures après et le dernier s'obtient en chassant partiellement le solvant.

Si l'on neutralise la soude par l'acide acétique, après avoir recueilli les premiers cristaux, le produit obtenu ensuite est constitué par la cétone $F=39^{\circ}$ non transformée, souillée d'acétate de soude.

On purifie la dibenzyl-cyclopentanone $F=58^{\circ}$ en la lavant à l'eau pour éliminer les traces de soude et en la faisant recristalliser dans l'alcool. Comme la cétone $F=39^{\circ}$, elle est très soluble (quoiqu'un peu moins que cette dernière) dans tous les solvants usuels.

3 essais de transposition faits chacun sur 60 gr. de dibenzyl-cyclopentanone $F=39^{\circ}$ et sans neutraliser la soude, ont donné les résultats suivants.

Premier dépôt après 1 h. 30.

Premier essai.	30 gr. $F=55-56^{\circ}$
Deuxième essai.	36 gr. $F=54-55^{\circ}$
Troisième essai.	43 gr. $F=53-54^{\circ}$

Deuxième dépôt après 18 heures.

Premier essai.	15 gr. $F=54-55^{\circ}$
Deuxième essai.	5 gr. $F=55^{\circ}$
Troisième essai.	13 gr. $F=52^{\circ}$

Troisième dépôt après concentration.

Premier essai.	10 gr. F = 50-55°
Deuxième essai	14 gr. F = 45-55°

ACTION DU RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET

Après un mois d'exposition, la cétone F=39° se présente sous forme d'huile qui, par refroidissement à température ordinaire, prend en masse légèrement huileuse. La cétone F=58° n'a subi aucune modification.

TRANSPOSITION PAR LES AGENTS CHIMIQUES

Avant d'exposer les différents essais que nous avons tentés, rappelons que la cétone F=39° est plus soluble que la cétone F=58° dans les différents solvants. Dans l'alcool par exemple, un mélange des deux corps laisse déposer en premier lieu la cétone F=58° par refroidissement. De plus, l'expérience prouve qu'une solution de cétone F=39° amorcée avec un cristal de cétone F=39° ou de cétone F=58° ne conduit par cristallisation qu'à la cétone F=39°.

De même une solution de corps F=58° cristallise en corps F=58° même si on l'amorce avec un cristal du corps F=39°.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

5 gr. de cétone F=39° et 5 gr. de cétone F=58° sont dissous séparément dans 50 cc. d'alcool. On ajoute à chaque solution 2 cc. d'acide chlorhydrique commercial.

Le premier dépôt est essoré après trois jours de contact. On neutralise alors les filtrats (ce qui en atténue fortement la coloration jaune foncé). Après avoir chassé partiellement l'alcool sous vide, on obtient le deuxième dépôt. On élimine encore l'alcool du filtrat toujours très

coloré et, après refroidissement, on recueille le dernier dépôt qui est très huileux dans le cas de la cétone $F=39^{\circ}$.

Cétone $F=39^{\circ}$

Premier dépôt	1,9 gr. $F=53-54^{\circ}$
Deuxième dépôt	2,3 gr. $F=54-55^{\circ}$
Troisième dépôt	0,49 gr. $F=50^{\circ}$
	+ huiles

Cétone $F=58^{\circ}$

Premier dépôt	2,2 gr. $F=54-55^{\circ}$
Deuxième dépôt	2,7 gr. $F=54-55^{\circ}$
Troisième dépôt	0,1 gr. $F=50^{\circ}$

ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM.

M. De Demo, après avoir dissous 0,75 gr. de sodium dans 15 cc. d'alcool absolu, y ajouta 0,75 gr. de cétone $F=39^{\circ}$ ou $F=58^{\circ}$ et chauffa au reflux pendant un quart d'heure. Il obtint de la sorte, avec l'une ou l'autre cétone, des mélanges des corps $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$ où dominait cependant la dibenzyl-cyclopentanone $F=58^{\circ}$.

Nous avons conservé la même concentration d'éthylate, mais avons opéré différemment. A une solution de 5 gr. de sodium dans 100 cc. d'alcool absolu, nous avons ajouté 5 gr. de cétone $F=39^{\circ}$ ou $F=58^{\circ}$. Le premier dépôt fut essoré après 3 jours d'abandon à la température ordinaire. Le filtrat très fortement coloré fut neutralisé à l'acide acétique et, après avoir chassé partiellement l'alcool sous vide, le deuxième dépôt apparut. Une nouvelle concentration conduisit au troisième dépôt. Les queues sont constituées par des huiles très gommeuses.

En opérant dans ces conditions, nous n'avons plus trouvé de cétone $F=39^{\circ}$.

$F=39^{\circ}$.

Premier dépôt	1,4 gr. $F=54-55^{\circ}$
Deuxième dépôt	2 gr. $F=57-58^{\circ}$
Troisième dépôt	0,7 gr. $F=50-55^{\circ}$
Reste	0,3 gr. huiles

$F=58$.

Premier dépôt	1,7 gr. $F=55-56^{\circ}$
Deuxième dépôt	1,4 gr. $F=58^{\circ}$
Troisième dépôt	0,3 gr. $F=48-49^{\circ}$
Reste	0,7 gr. huiles

ACTION DE LA SOUDE.

5 gr. de cétone $F=39^{\circ}$ ou $F=58^{\circ}$ sont dissous dans 50 cc. d'une solution alcoolique de soude N/5 (8 gr. par litre). Les premiers cristaux furent essorés après 24 h. de contact et, sans neutraliser le filtrat, nous avons recueilli le deuxième dépôt, 12 heures après le premier.

Les queues venant de l'opération sur le corps $F=39^{\circ}$ étaient des huiles ne cristallisant pas.

Cétone $F=39^{\circ}$.

Premier dépôt	0,9 gr. $F=55-56^{\circ}$
Deuxième dépôt	1,8 gr. $F=53-54^{\circ}$
Troisième dépôt	2 gr. huiles

Cétone $F=58^{\circ}$.

Premier dépôt	1,4 gr. $F=54-55^{\circ}$
Deuxième dépôt	2,8 gr. $F=53-54^{\circ}$
Troisième dépôt	0,3 gr. $F=50-55^{\circ}$

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Nous avons fait deux essais différents :

1° *A la température ordinaire.* — A une solution de 5 gr. de l'une ou l'autre cétone, dans 100 cc. d'alcool, on ajouta 1,4 gr. d'acide acétique cristallisable et abandonna à la température ordinaire pendant cinq heures. On neutralisa alors au carbonate de soude et l'alcool fut partiellement chassé au bain-marie. Les différents dépôts furent lavés à l'eau pour en éliminer l'acétate de soude formé.

A partir de la cétone $F=39^{\circ}$, nous avons obtenu des cristaux bruts fondant à 50° et après purifications, 0,8 gr.

fondant à 56°. Nous avons recueilli de plus 1,7 gr. de matière première inaltérée et des huiles ne cristallisant pas.

A partir de la cétone $F=58^\circ$, nous avons eu un premier dépôt de 1,7 gr. fondant à 56°-57° et un deuxième de 3 gr. légèrement huileux fondant à 54°-55°.

2° *Chauffage au reflux pendant 5 heures.* — Nous avons, dans cet essai, suivi les conditions de concentration et de température utilisées par M. De Demo pour ses préparations de semi-carbazone. A une solution de 2,5 gr. de l'une ou l'autre cétone dans 50 cc. d'alcool, nous avons ajouté 0,7 gr. d'acide acétique et chauffé au reflux pendant 5 heures. A ce moment, nous avons neutralisé au carbonate de soude, partiellement chassé le solvant et refroidi.

Dans le cas du corps $F=39^\circ$, nous avons recueilli 1 gr. de cristaux fondant à 50° et à 55° après purification. Le reste était constitué par une huile ne cristallisant pas.

Dans le cas du corps $F=58^\circ$, nous avons retrouvé 2 gr. de matière première inaltérée et des huiles.

Il y a donc transposition avec l'acide acétique, comme d'ailleurs avec les agents précédemment indiqués, de la cétone $F=39^\circ$ en celle fondant à 58°. Ceci peut expliquer les résultats observés par M. De Demo lors de la préparation des dérivés de ces corps : on n'obtient qu'une même oxime, semi-carbazone ou combinaison tétrahydropyronique et qu'un même alcool secondaire; ceci ne doit pas surprendre, puisque dans toutes ces réactions se trouve un des agents de transposition étudiés. Partant de cétone $F=39^\circ$ ou $F=58^\circ$, on ne travaille en somme que sur la cétone $F=58^\circ$ dès que la transposition (plus rapide que la réaction), est terminée.

ACTION DE LA CHALEUR

1° DISTILLATION SANS PRÉCHAUFFAGE.

5 gr. de cétone sont distillés sous vide. Les deux cétones distillent sensiblement à la même température : 249° sous 27 mm. (pour le corps $F=39^\circ$) et 250° sous 35 mm. pour l'autre. Après 1 heure et demie environ, l'huile jaunâtre obtenue se prend en masse par refroidissement. On prend un point de fusion moyen de la masse cristallisée et purifie par l'alcool.

Cétone $F=39^\circ$

(Point de fusion de la masse $F=36^\circ$)

Premier dépôt	1,8 gr. $F=39^\circ$ repris à l'alcool, premiers cristaux $F=38-39^\circ$
Deuxième dépôt.	1,8 gr. $F=38-39^\circ$
Troisième dépôt	1 gr. $F=36-37^\circ$

Cétone $F=58^\circ$

(Point de fusion de la masse $F=38-39^\circ$)

Premier dépôt	0,6 gr. $F=50-51^\circ$ repris à l'alcool, premiers cristaux $F=55^\circ$
Deuxième dépôt	2 gr. $F=38-39^\circ$ repris à l'alcool, premiers cristaux $F=37-38^\circ$
Troisième dépôt	1,8 gr. $F=37^\circ$

2° DISTILLATION APRÈS 30 MINUTES DE PRÉCHAUFFAGE.

5 gr. de cétone sont chauffés sous vide à l'ébullition naissante puis distillés. La température d'ébullition est la même pour les deux essais : 240° sous 22 mm. La masse cristalline refroidie est reprise à l'alcool.

Cétone $F=39^\circ$

(Point de fusion de la masse $F=36-37^\circ$)

Premier dépôt	2 gr. $F=37-38^\circ$ repris à l'alcool, premiers cristaux $F=37-38^\circ$
Deuxième dépôt	1,2 gr. $F=37^\circ$
Troisième dépôt	0,8 gr. $F=36-37^\circ$
Quatrième dépôt	0,5 gr. $F=35-36^\circ$

Cétone F=58°

(Point de fusion de la masse F=39-40°)

Premier dépôt	0,7 gr. F=39-40°
Deuxième dépôt	1,6 gr. F=37-38°
Troisième dépôt	1,8 gr. F=37-38°
Quatrième dépôt	0,4 gr. F=38°

Notons que dans la distillation sans préchauffage la cétone F=58° était restée partiellement inaltérée, tandis qu'après 30 minutes de préchauffage, elle est entièrement transformée en cétone F=39°.

3° DISTILLATION APRÈS 2 h. 30 DE PRÉCHAUFFAGE.

La cétone F=39° reste encore identique à elle-même et la cétone F=58° se transforme en la précédente, mais il y a une forte proportion de résines. La masse cristalline jaune foncé venant de la distillation du corps F=39° fond à 36°-37° et à 37°-38° après purification à l'alcool. Les mêmes points de fusion sont obtenus avec le produit de distillation de la cétone F=58°.

**RECHERCHE D'UNE ZONE DE STABILITÉ
DE LA CÉTONE F=58°**

Cette recherche fut effectuée pour déterminer la température au-dessous de laquelle la vitesse de transformation de la cétone F=58° était suffisamment faible pour autoriser certaines réactions sans crainte de transposition.

1° CHAUFFAGE D'UNE HEURE A 150°.

5 gr. de cétone F=58° chauffés au bain d'acide sulfurique à 150° pendant une heure sont entièrement trans-

formés en cétone $F=39^{\circ}$. Le point de fusion de la masse cristalline est de 36° . Par reprise à l'alcool, le premier dépôt fond à 36° - 37° , le deuxième à 37° .

2° CHAUFFAGE D'UNE HEURE A 100° .

Dans ces conditions, on a seulement 10 % environ de cétone transformée. La matière prise en masse fond à 52° - 54° . Par reprise à l'alcool, on obtient 4,3 gr. fondant à 54° - 56° , puis 0,15 gr. fondant à 45° - 46° et enfin 0,35 gr. fondant à 38° - 39° .

3° CHAUFFAGE DE TROIS HEURES A 100° .

On obtient environ 45 % de cétone $F=58^{\circ}$ transformée. La reprise à l'alcool conduit à 2,3 gr. de cristaux fondant à 53° - 55° , puis à un deuxième dépôt de 1,9 gr. fondant à 38° - 39° .

4° CHAUFFAGE DE SEPT HEURES A 100° .

Il ne reste dans ces conditions que des traces de cétone $F=58^{\circ}$. La masse jaune huileuse fond à 35° - 36° . Par reprise à l'alcool, on obtient un premier dépôt de 0,6 gr. fondant à 40° et clair à 45° . Tout le reste fond à 36° - 37° .

CHAUFFAGE DANS DIVERS SOLVANTS

Des essais furent faits dans l'alcool et le benzène pour savoir pendant combien de temps on pouvait chauffer la cétone $F=58^{\circ}$ dans ces solvants sans craindre de transposition. Cet essai était surtout important pour les purifications dans l'alcool et devait être tenté dans le benzène pour autoriser la préparation de l'alcool tertiaire par action du bromure de phénylmagnésium, par exemple, qui se fait en milieu benzénique.

Un chauffage de 6 heures dans l'alcool à l'ébullition transforme 10 % de cétone $F=58^{\circ}$. Dans le benzène, pendant le même temps, 15 % environ sont transposés.

On peut donc, sans crainte de transposition, purifier la cétone $F=58^{\circ}$ dans l'alcool, puisque l'opération est très rapide et ne risque pas d'altérer la cétone.

CHAPITRE II

HYDROGÉNATION DES CÉTONES

F = 39° ET F = 58°

L'hydrogénation catalytique étant une action douce dans laquelle on n'a guère à craindre de transposition, doit permettre d'établir si l'on est en présence d'isomères, d'après la nature des dérivés obtenus.

En présence de platine, à la température ordinaire, nous n'avons pas pu fixer d'hydrogène. Par contre, nous avons isolé des produits cristallisés par hydrogénation sous pression. Nous avons opéré de la manière suivante : 10 gr. de cétone sont dissous dans 100 cc. d'éther anhydre environ. On y ajoute 2 gr. de noir de platine et agite sous pression de 40 kilogr. d'hydrogène. Après 8 heures d'agitation (une journée de travail environ) il y a intérêt à retirer le platine et à le laisser s'aérer pendant quelques jours avant de le remettre en travail. Quand la pression ne diminue plus, on décante la solution éthérée, laisse évaporer le solvant à l'air et recueille les cristaux que l'on purifie.

HYDROGÉNATION DE LA CÉTONE F = 39°

Nous avons fait cinq essais portant chacun sur 10 gr. de matière. Toutes ces hydrogénations se sont comportées sensiblement de la même façon : la baisse de pression fut de 15 kg. environ le premier jour, 7 kg. le deuxième, 5 le troisième pour s'annuler le dernier jour. Après

évaporation de l'éther, l'huile obtenue cristallisa au bout de quelques jours seulement mais très incomplètement. Les cristaux très gros et très solubles dans tous les solvants usuels furent purifiés par reprise à l'alcool qui donna les dépôts suivants :

Premier dépôt : suinte à 69° , fond à 73° - 74° . Après mélange avec le corps $F=73^{\circ}$ - 74° (obtenu par hydrogénation au platine de la cétone $F=58^{\circ}$), on a un point de fusion de 62° ; ce sont donc des corps différents.

Deuxième dépôt : suinte à 69° , fond à 72° - 73° . Après mélange avec le dépôt précédent, le point de fusion ne change pas, mais il s'abaisse à 60° par mélange avec le produit d'hydrogénation de la cétone $F=58^{\circ}$.

Troisième dépôt : suinte à 65° , fond à 72° - 74° . Ce dépôt est identique aux précédents ainsi que le prouve le point de fusion des différents mélanges.

Il reste des huiles en quantités importantes.

Après reprise de ces différents dépôts par l'alcool, nous sommes finalement arrivé à avoir un corps blanc fondant à 81° dont on ne peut plus remonter le point de fusion. Ce corps semble être une cétone, car nous l'avons retrouvé en hydrogénant au nickel le produit de condensation de l'aldéhyde cyclohexane-carbonique et de la cyclopentanone.

Les huiles obtenues en fin de traitement ont été de nombreuses fois hydrogénées sous pression. Nous n'avons jamais isolé que le corps $F=81^{\circ}$ précédemment indiqué.

Cette hydrogénation est difficile; elle donne des produits dont la purification est délicate à cause de leur grande solubilité. A partir de 50 gr. de cétone $F=39^{\circ}$ nous avons obtenu 10 gr. environ de corps $F=81^{\circ}$.

HYDROGÉNATION DE LA CÉTONE $F=58^{\circ}$

Nous avons également fait cinq essais d'hydrogénation chacun sur 10 gr. de cétone $F=58^{\circ}$. Alors que quatre d'entre eux ont donné des résultats identiques, un seul a conduit à un produit différent que rien, dans le cours de l'expérience, ne laissait prévoir.

Nous avons observé sensiblement la même diminution de pression et avons suivi le même traitement que pour la cétone $F=39^{\circ}$.

L'hydrogénation, qui se comporta différemment des autres, cristallisa beaucoup plus lentement et donna 3 gr. environ d'un produit qui, purifié, fondit à 57° - 58° et à 45° après mélange avec la cétone $F=58^{\circ}$. Les huiles restantes, abandonnées, cristallisèrent lentement.

Tous les autres essais donnèrent des dépôts successifs qui, purifiés ensemble dans l'alcool, permirent d'isoler un corps fondant à 72° - 73° . Nous en avons obtenu 10 gr. environ. Les huiles abondantes qui restaient furent également hydrogénées plusieurs fois et redonnèrent toujours le corps $F=72^{\circ}$ - 73° . Les purifications sont difficiles comme dans le cas de la cétone $F=39^{\circ}$, à cause de la grande solubilité du produit dans les divers solvants.

Étude des différents produits obtenus

Nous nous sommes trouvé, à la suite de ces hydrogénations, en présence de trois corps fondant à 81° , 72° - 73° et 58° . Il s'agissait d'en déterminer la nature.

1^o Corps $F=81^{\circ}$

C'est le produit trouvé dans l'hydrogénation de la dibenzyl-cyclopentanone $F=39^{\circ}$ et dans l'hydrogénation au nickel de la dihexahydrobenzylidène-cyclopentanone

F=123°, ce qui nous a porté à croire que le corps F=81° était un produit d'hydrogénation incomplète (puisque le nickel n'hydrogène que les doubles liaisons éthyléniques et pas la fonction cétone).

L'analyse lui attribue la formule d'une cétone.

Poids de matière.	0,1689 gr.	} C %	82,60
Poids d'eau . . .	0,1768 gr.		
Poids de CO ² . .	0,5116 gr.		
		} H % 11,60	

Rappelons que pour la cétone C⁸H¹²O, la théorie donne 82,61 % de carbone et 11,60 % d'hydrogène; mais il convient d'ajouter que la composition centésimale d'un alcool secondaire de même squelette carboné est sensiblement identique à celle de la cétone (C=82,01 % et H=12,23 %).

ESSAIS DE RÉDUCTION AU SODIUM ET A L'ALCOOL.

Nous avons tenté d'hydrogéner la fonction cétone en dissolvant 1 gr. de produit F=81° dans 20 cc. d'alcool et en y projetant 1 gr. de sodium en petits fragments. La durée de l'opération est d'environ une demi-heure. Après précipitation dans l'eau, le produit obtenu, purifié dans l'alcool, fond à 63°-64° et se révèle identique à celui déjà trouvé et que nous étudierons plus loin; nous verrons alors que c'est une cétone.

OXIME.

Le corps F=81° donne une oxime, ce qui prouve bien que c'est une cétone. Cette oxime a été obtenue par action de 0,7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,8 gr. d'acétate de soude sur 1 gr. de corps F=81° dissous dans 100 cc. d'alcool et 5 cc. d'eau. Après un reflux de 12 heures et précipitation par l'eau, nous avons obtenu un pro-

duit blanc (dans lequel la recherche de l'azote est positive) et qui, après purification dans l'alcool, fond à 90°. (Le mélange avec le corps F=81° initial fond à 68°-70°.) Nous en avons recueilli 0,6 gr.

L'analyse donne comme résultat :

Matière. . .	0,1439 gr.	}	N % calculé . .	4,81
N recueilli . .	6,25 cc. à 13°		N % trouvé. . .	5,02
Pression . .	748,1 mm. à 12°5			

HYDROLYSE.

Nous avons tenté d'hydrolyser cette oxime en en faisant une pâte avec 0,5 gr. de produit et 50 cc. d'acide sulfurique à 10 %. Après un reflux de 5 heures, nous avons extrait une huile qui cristallise très lentement. Nous en avons mis une partie sur porcelaine poreuse pour pouvoir prendre un point de fusion. Les cristaux peu nombreux obtenus fondent entre 85° et 90°, même après mélange avec la matière première qui n'a donc pas été complètement hydrolysée dans les conditions de l'expérience.

TRANSPOSITION A L'ÉTHYLATE.

L'échec de l'essai de réduction au sodium et à l'alcool et la transformation de la cétone F=81° en une cétone F=63°-64°, nous a fait penser que cette transformation était due à l'action de l'éthylate de sodium. C'est ce que nous avons voulu vérifier.

Sous l'influence de l'éthylate, nous avons en effet isolé le corps obtenu par l'action du sodium et de l'alcool.

Un premier essai sur 0,5 gr. de corps F=81° abandonné pendant deux jours en présence d'une solution de 0,5 gr. de sodium dans 10 cc. d'alcool absolu, ne conduisit qu'à des huiles.

Nous avons fait une autre expérience de façon à nous rapprocher autant que possible des conditions de la tentative précédente de réduction. Nous avons dissous 1 gr. de corps $F=81^{\circ}$ dans une solution de 0,5 gr. de sodium dans 20 cc. d'alcool. Au début, nous avons chauffé, puis avons laissé en contact pendant une demi-heure. Après précipitation par l'eau, il a été obtenu d'abord 0,15 gr. de cristaux fondant à 68° - 69° (et à 70° - 71° après mélange avec le corps $F=73^{\circ}$ venant de l'hydrogénation au platine de la cétone $F=58^{\circ}$), puis d'autres dépôts constitués par le corps $F=63^{\circ}$ - 64° (0,7 gr. au total).

TRANSPOSITION A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

0,3 gr. de corps $F=81^{\circ}$ dissous dans 20 cc. d'alcool sont additionnés de 1 cc. d'acide chlorhydrique commercial et chauffés au bain-marie pendant un quart d'heure. Après abandon pendant 4 heures à la température ordinaire et précipitation par l'eau, nous obtenons des cristaux (0,25 gr.) fondant à 63° - 64° , après purification.

TRANSPOSITION A L'ACIDE ACÉTIQUE.

0,5 gr. de corps $F=81^{\circ}$ dissous dans 50 cc. d'alcool auxquels nous avons ajouté 0,35 gr. d'acide acétique (pour avoir une concentration semblable à celle de la préparation de l'oxime) sont chauffés au reflux pendant cinq heures. Après le traitement habituel, nous avons retrouvé 0,4 gr. d'un produit fondant à 81° et 0,1 gr. de cristaux souillés fondant à 76° (à 78° après mélange avec le corps $F=81^{\circ}$, et à 64° après mélange avec le corps $F=73^{\circ}$).

DISTILLATION.

Nous avons tenté la distillation du corps $F=81^{\circ}$ pour voir s'il se transformait ou s'il restait identique à lui-même. Nous en avons distillé 5 gr. Après un préchauffage

de 1 h. 30 dans le vide, le point d'ébullition est 227° sous 20 mm. Après refroidissement, la masse cristalline présente un point de fusion de 63°-64° ne changeant pas après mélange avec le corps fondant à cette température.

La reprise à l'alcool a conduit aux dépôts successifs suivants :

1° 0,8 gr. de cristaux $F=76^\circ$ (produit initial souillé, car le mélange avec le corps $F=81^\circ$ fond à 78° et celui avec le corps $F=78^\circ$ fond à 64°-65°).

2° 1,2 gr. de cristaux $F=64^\circ$ qui ne présentent aucun changement après mélange avec le corps $F=63^\circ$ -64°.

3° 3 autres dépôts (au total 2,2 gr.) fondant entre 62° et 63°, puis un dernier de 0,4 gr. formé de cristaux très gras fondant à 58°-60°.

En résumé, il y a transformation presque totale en le corps $F=63^\circ$ -64°.

2° Corps $F=73$ -74°

C'est le corps obtenu dans quatre hydrogénations au platine de la cétone $F=58^\circ$.

L'analyse lui attribue la formule d'une cétone.

Poids de matière.	0,1731 gr.	} C %	82,83
Poids d'eau . . .	0.1827 gr.		
Poids de CO ² . .	0,5258 gr.		
		} H % 11,73	

avec naturellement la même réserve que pour le produit $F=81^\circ$.

ESSAI DE RÉDUCTION AU SODIUM ET A L'ALCOOL.

En opérant sur 1 gr. du corps $F=81^\circ$ dissous dans 20 cc. d'alcool et en ajoutant 1 gr. de sodium par petits fragments, nous avons obtenu, après précipitation dans l'eau,

0,8 gr. d'un corps fondant à 63°-64° et une petite quantité d'huile. Le résultat est donc identique à celui obtenu avec le corps F=81°; seulement il n'y a pas de réduction.

OXIME.

Nous avons fait agir 0,7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,8 gr. d'acétate de soude sur 1 gr. de corps F=73° dissous dans 40 cc. d'alcool et 5 cc. d'eau. Après un reflux de 6 heures et traitement habituel, nous avons obtenu un premier dépôt qui, purifié dans l'alcool, fond à 126°; nous en avons isolé 0,6 gr. Le deuxième dépôt, pesant 0,1 gr., fond à 90°-91°, même après mélange avec l'oxime de la cétone F=81°.

Nous avons donc isolé une oxime nouvelle et à côté d'elle nous avons recueilli en quantité non négligeable l'oxime préparée à partir du corps F=81°.

L'analyse de cette oxime nouvelle F=125°-126° conduit au résultat suivant :

Matière. . .	0,1414 gr.	}	N % calculé . .	4,81
N recueilli . .	6,3 cc. à 13°		N % trouvé. . .	5,15
Pression . .	749 mm. à 13°			

HYDROLYSE.

Nous avons tenté d'hydrolyser cette oxime dans des conditions identiques à celles de l'hydrolyse de l'oxime F=90°. Nous avons chauffé au reflux 0,5 gr. de corps F=126° pendant 5 heures en présence de 50 cc. d'acide sulfurique à 10 %. Nous avons trouvé 0,3 gr. de matière première inaltérée (F=122°-123°) et un résidu huileux.

TRANSFORMATION PAR L'ÉTHYLATE.

Pour la même raison que pour l'isomère F=81°, nous avons réalisé cette expérience; le résultat a été le même : transposition presque intégrale en le corps F=63°-64°.

Nous avons dissous 0,5 gr. de corps $F=81^{\circ}$ dans une solution de 0,5 gr. de sodium dans 10 cc. d'alcool absolu et abandonné pendant deux jours. Nous avons obtenu une huile cristallisant lentement; cette matière alors mise sur porcelaine poreuse, a permis d'obtenir quelques cristaux fondant à 63° - 64° .

Nous avons repris cet essai sur des quantités doubles de matière première en les dissolvant dans 20 cc. d'alcool absolu contenant 0,5 gr. de sodium. Nous avons laissé en contact pendant une demi-heure en chauffant légèrement au début. Après le traitement habituel, nous avons recueilli les dépôts suivants :

1° 0,35 gr. d'un corps $F=68^{\circ}$ - 69° (fondant à 70° - 71° après mélange avec la matière première).

2° Cinq dépôts suivants pesant au total 0,65 gr., fondant à 63° - 64° .

Dans ce cas, il y a donc encore transformation de la majeure partie du produit utilisé en le corps $F=63^{\circ}$ - 64° .

TRANSFORMATION PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

0,3 gr. de corps $F=73^{\circ}$ - 74° sont dissous dans 20 cc. d'alcool et additionnés de 1 cc. d'acide chlorhydrique commercial. Après un traitement identique à celui relaté à propos de l'essai fait sur le corps $F=81^{\circ}$, nous obtenons également le produit $F=63^{\circ}$ - 64° . Il y a donc encore transformation.

DISTILLATION.

Après 1 heure un quart de préchauffage, nous avons distillé 4 gr. de corps $F=73^{\circ}$. Le point d'ébullition est 270° sous 22 mm. Par reprise de la masse cristalline à l'alcool, nous avons obtenu quatre dépôts successifs d'un poids total de 3,4 gr. fondant tous entre 62° et 64° . Le

dernier dépôt, de 0,4 gr., était constitué par des cristaux un peu gras fondant à 58°-60° Il y a donc dans ce cas transformation en le corps F=63°-64°.

3° Corps F = 63-64°

Ce corps que nous avons obtenu sous l'influence soit de l'éthylate, soit de l'acide chlorhydrique et distillation des corps F=81° et F=73°, a été également trouvé lors d'une hydrogénation au nickel de la dihexahydrobenzylidène-cyclopentanone F=123°.

L'analyse lui attribue la formule d'une cétone :

Poids de matière.	0,1963 gr.	} C %	82,51
Poids d'eau . . .	0,2082 gr.		
Poids de CO ² . .	0 5939 gr.		

La théorie pour la cétone C¹⁰H²²O indique 82,61 % de carbone et 11,60 % d'hydrogène.

RÉDUCTION AU SODIUM ET A L'ALCOOL.

Nous avons tenté de réduire ce produit, mais la réduction n'a pas été possible; nous avons retrouvé la matière première inaltérée (nous avons utilisé 1 gr. de corps F=63°-64°, 20 cc. d'alcool et 1 gr. de sodium).

Le résultat nous avait fait penser que nous étions peut-être en présence d'un alcool (quoiqu'il eût été étonnant que le nickel ait pu hydrogéner la fonction cétone) et nous avait fait tenter l'action de l'isocyanate de phényle.

Phényl-uréthane.

1 gr. du corps F=63°-64° a été dissous dans 25 cc. d'éther de pétrole anhydre. Nous y avons ajouté 0,8 gr. d'isocyanate de phényle et avons abandonné pendant deux mois en tube scellé. Nous n'avons observé aucune cristallisation.

OXIME.

1 gr. de corps $F=63^{\circ}$ - 64° dissous dans 40 cc. d'alcool et 5 cc. d'eau a été traité par 0,7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,8 gr. d'acétate de soude. Après un reflux de 6 heures et traitement habituel, nous avons obtenu :

Premier dépôt : 0,55 gr. fondant à 121° - 122° , et à 123° - 125° après mélange avec l'oxime $F=126^{\circ}$;

Deuxième dépôt : 0,3 gr. fondant vers 100° - 105° ; c'est un mélange des deux oximes $F=90^{\circ}$ et $F=126^{\circ}$, ainsi que le prouve le point de fusion du mélange de ces deux dernières en proportions égales;

Troisième dépôt : 0,3 gr. $F=89^{\circ}$ - 90° identique à l'oxime $F=90^{\circ}$ à l'épreuve du mélange.

En résumé, nous obtenons environ 60 % d'oxime $F=126^{\circ}$ et 40 % d'oxime $F=90^{\circ}$.

Nous avons recommencé deux fois la préparation de l'oxime dans les mêmes conditions et avons obtenu les mêmes résultats, tant au point de vue des produits trouvés que de leurs proportions relatives.

Nous avons de plus tenté de préparer cet oxime en variant les conditions pour voir si nous n'obtiendrions pas l'une plutôt que l'autre dans certains cas.

1° *En présence de soude. — Réactifs en quantités équimoléculaires.* — 0,5 gr. de corps $F=63^{\circ}$ - 64° sont dissous dans 50 cc. d'alcool et 5 cc. d'eau. On y ajoute 0,35 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,15 gr. de soude. On chauffe au reflux pendant 4 heures, précipite dans l'eau et malgré des essais de purification, on ne peut pas retirer de produit cristallisé.

2° *En présence de soude. — Réactifs en quantités quatre fois moléculaires.* — Après reprise à l'alcool, le produit obtenu laisse déposer des cristaux fondant à 118° -

119° qui sont purifiés à nouveau. On trouve de cette manière 0,3 gr. de cristaux F=122°, 0,1 gr. de cristaux fondant vers 100°-105° et un dernier dépôt de 0,1 gr. fondant à 88°-90°. Cette fois encore, il y a donc obtention d'un mélange des deux oximes dans des proportions analogues à celles obtenues dans les essais tentés en présence d'acétate de soude.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM.

Devant des résultats au premier abord contradictoires (réduction au sodium et à l'alcool impossible d'une part, isolement du même corps F=63°-64° à caractères cétoniques aussi bien avec la cétone F=81° qu'avec la cétone F=73°-74° d'autre part), nous nous sommes demandé si le corps F=63°-64° ne serait pas un émol. Nous nous sommes adressé pour cela à la méthode de Zerewitinoff, dont le principe est le suivant : l'iodure de méthylmagnésium (fraîchement préparé et conservé en ampoules scellées) en solution d'oxyde d'amyle réagit sur les cétones en donnant un simple produit d'addition :



Sur un corps comportant un hydroxyle, par contre, il y a dégagement de méthane :



Pour une cétone donc, aucun dégagement gazeux, tandis que pour un émol de poids moléculaire égal à 280, on doit recueillir 50 cc. environ de méthane à partir de 0,6 gr. de matière.

Des essais systématiques faits par M. André ont démontré la grande sensibilité de la méthode que nous

avons utilisée. Nous avons fait agir l'iodure de méthylmagnésium sur 0,5933 gr. de corps $F=63^{\circ}-64^{\circ}$ bien sec, en présence de pyridine. Nous avons recueilli 1,5 cc. de gaz à 18° alors que si nous avions été en présence d'énol nous aurions dû avoir 48 cc.

Il semble bien s'agir d'une forme cétonique et non d'une forme énolique.

DISTILLATION.

1,5 gr. de corps $F=63^{\circ}-64^{\circ}$ ont été chauffés pendant 1 heure sous vide, puis distillés (point d'ébullition : 227° sous 18 mm.). Nous avons obtenu par cristallisations successives 1 gr. de produit fondant à $62^{\circ}-64^{\circ}$, identique à la matière initiale et 0,4 gr. de cristaux imprégnés d'huile.

La distillation n'opère donc aucune transformation dans les conditions considérées.

POINTS DE FUSION DES MÉLANGES DES CORPS $F=81^{\circ}$ ET $F=73^{\circ}-74^{\circ}$.

Après avoir éliminé pour le corps $F=63^{\circ}-64^{\circ}$ la possibilité d'être une forme énolique, nous nous sommes demandé si nous n'étions pas en présence d'un mélange à point fixe ou d'un composé défini. Pour cela nous avons construit le diagramme de fusion des corps $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}$.

Pour chaque mélange, nous avons de plus pris le point de fusion de ce mélange additionné de corps $F=63^{\circ}-64^{\circ}$ en quantité à peu près égale.

La matière suinte, en général, vers $61^{\circ}-62^{\circ}$. Nous avons noté la température où la matière s'effondre dans le tube à point de fusion, et celle où elle est limpide. Cette der-

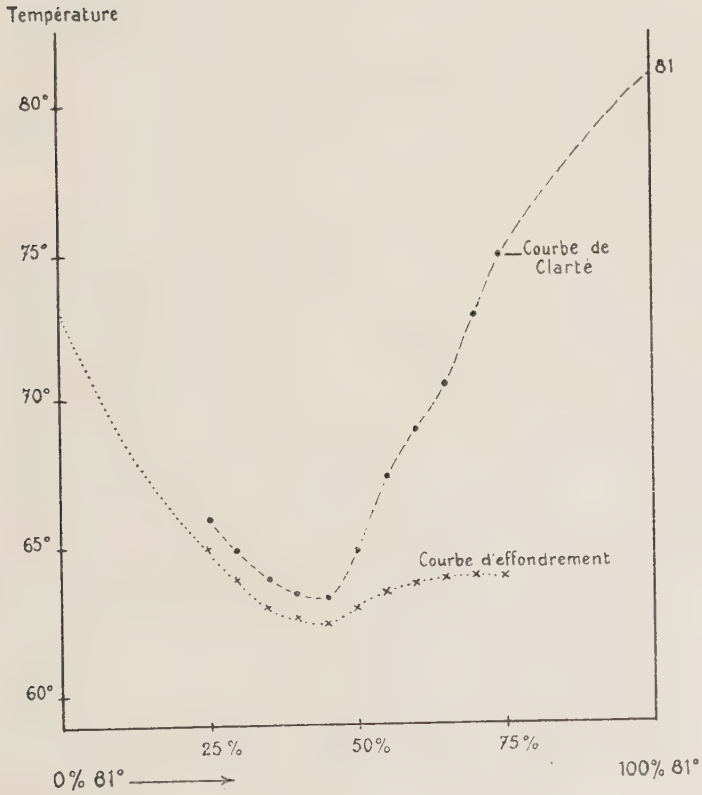
nière température peut d'ailleurs seule donner des indications intéressantes pour des mélanges contenant plus de 50 % de corps $F=81^{\circ}$; pour ceux-ci, en effet, le produit fond toujours vers 64° mais devient clair à des températures croissant avec la concentration en corps $F=81^{\circ}$. Il faut noter que la courbe des « points clairs » accuse un minimum pour 45 % de corps $F=81^{\circ}$, comme la courbe des « points d'effondrement ».

Les points de fusion ont été pris en chauffant très lentement la substance; côte à côte se trouvaient l'échantillon considéré et celui de concentration en corps $F=81^{\circ}$ aussitôt supérieure (échantillons 1 et 2; 2 et 3; 3 et 4, etc., côte à côte). De cette façon, pour les échantillons 3 à 7, par exemple, présentant des variations très faibles de température de fusion, nous pouvons affirmer que le mélange 5 (45 % de corps $F=81^{\circ}$ et 55 % de corps $F=73^{\circ}$) est celui qui fond le plus bas.

ÉCHANTILLON	% DU CORPS	% DU CORPS	EFFONDREMENT	CLAIR
—	$F = 81^{\circ}$	$F = 73^{\circ}$	à —	à —
N°	—	—	degrés	degrés
1	25	75	65	66
2	30	70	64	65
3	35	65	63	64
4	40	60	62,5-63	63-64
5	45	55	62-62,5	63-64
6	50	50	63	65
7	55	45	63,5	67-68
8	60	40	63,5-64	70
9	65	35	64	71-72
10	70	30	64	73
11	75	25	64	75

Les points de fusion des mélanges de ces échantillons avec le corps $F=63^{\circ}$ - 64° sont indiqués dans le tableau ci-contre.

CORPS F = 63-64° + échantillon n°	EFFONDREMENT à — degrés	CLAIR à — degrés
1	63	64
2	63	64
3	62-63	63
4	62-63	62-63
5	62-63	63
6	63	64
7	63	65
8	63	65
9	63,5	67
10	64	68
11	64	68



Ces résultats semblent donc indiquer que le produit $F=63^{\circ}\text{--}64^{\circ}$ n'est pas un composé défini mais un mélange des deux corps $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}$ dans les proportions approximatives de 45 % du premier pour 55 % du second.

Ceci concorde d'ailleurs parfaitement avec le résultat de la préparation de l'oxime du produit $F=63^{\circ}\text{--}64^{\circ}$; nous avons en effet obtenu un mélange des deux oximes $F=90^{\circ}$ et $F=126^{\circ}$ dans les proportions un tiers environ d'oxime $F=90^{\circ}$ (issue du corps $F=81^{\circ}$) pour deux tiers d'oxime $F=126^{\circ}$ (issue du corps $F=79^{\circ}$).

Ce résultat permet de plus d'expliquer l'obtention du corps $F=63^{\circ}\text{--}64^{\circ}$ par action de l'éthylate de sodium ou par distillation de l'un ou l'autre des produits d'hydrogénation des cétones $F=39^{\circ}$ ou $F=58^{\circ}$.

Il semble donc y avoir transposition des deux corps $F=81^{\circ}$ et $F=73^{\circ}\text{--}74^{\circ}$ l'un dans l'autre.

IV. — Corps $F=58^{\circ}$

Nous ne l'avons obtenu que dans une seule hydrogénation au platine de la cétone $F=58^{\circ}$ et n'avons jamais pu le retrouver par la suite. L'opération qui lui donna naissance ne différa des autres que par une moins grande rapidité de cristallisation.

Le corps $F=58^{\circ}$, très soluble dans tous les solvants comme les précédents produits d'hydrogénation, fond à $45^{\circ}\text{--}47^{\circ}$ après mélange avec la cétone $F=58^{\circ}$, et à 44° après mélange avec le corps $F=63^{\circ}\text{--}64^{\circ}$.

Il présente à l'analyse la composition d'un alcool.

Poids de matière.	0,2071 gr.	{	C %	82,04
Poids d'eau	0 2292 gr.			
Poids de CO^2 . . .	0,6231 gr.			
			H %	12,29

Pour un alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{34}\text{O}$, la théorie prévoit 82,01 % de carbone et 12,23 % d'hydrogène.

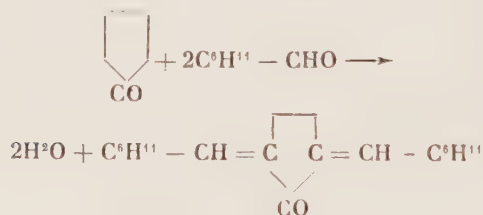
PHÉNYL-URÉTHANE.

Comme nous étions en présence de peu de matière (3 gr.), nous n'avons tenté, outre l'analyse, qu'une phényl-uréthane sur 0,7 gr. de matière dissous dans 15 cc. d'éther de pétrole et 0,5 gr. d'isocyanate de phényle. Nous avons observé une cristallisation lente, qui, après deux mois était assez importante pour qu'on puisse traiter le dépôt. Celui-ci fond à 235° et doit être constitué par de la diphényl-urée.

CHAPITRE III

AUTRE SYNTHÈSE DES CORPS OBTENUS PAR HYDROGÉNATION TOTALE DES DIBENZYL-CYCLOPENTANONES $F = 39^{\circ}$ ET $F = 58^{\circ}$

Pour identifier les produits d'hydrogénation $F = 81^{\circ}$ et $F = 73^{\circ}-74^{\circ}$ provenant des dibenzyl-cyclopentanones $F = 39^{\circ}$ et $F = 58^{\circ}$, et pour nous assurer en particulier de la disparition totale des liaisons doubles des noyaux phényle, nous avons re-préparé ces corps par hydrogénation de la dihexahydro-benzylidène-cyclopentanone obtenue par condensation de la cyclopentanone et de l'aldéhyde cyclohexane-carbonique :

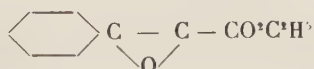


PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE-CYCLOHEXANE CARBONIQUE

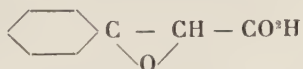
Nous nous sommes adressé à deux méthodes différentes :

1° MÉTHODE DE DARZENS, à partir de l'éther glycidique.

L'auteur opère de la manière suivante (*C. R.*, t. 142, p. 714 [1905]) : Une molécule de cyclohexanone se condense avec une molécule de monochloracétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium sec pour donner l'éther glycidique :



Cet éther est saponifié par une lessive alcaline et le sel formé est traité par l'acide sulfurique; on obtient l'acide:



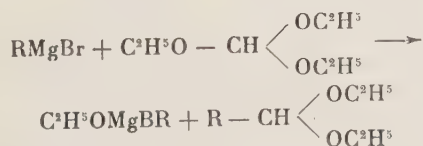
qui perd une molécule de gaz carbonique par distillation en donnant l'aldéhyde cherchée.

Outre la lenteur du procédé, les rendements furent très faibles et sur les nombreux essais tentés pour condenser l'aldéhyde et la cyclohexanone, un seul donna un produit de condensation fondant à 90° (Darzens indique 92°). Au total, en partant de 200 gr. de cyclohexanone et de 250 gr. de monochloracétate d'éthyle, nous n'avons pu préparer que 0,5 gr. de corps F=90°.

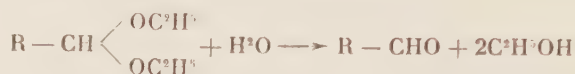
C'est pourquoi nous avons préféré la seconde méthode.

2° MÉTHODE DE WALLACH (*Liebigs Ann.*, 1906, t. 147, p. 333).

L'orthoformiate d'éthyle agit sur les combinaisons organomagnésiennes en solution étherée, conformément au mode de synthèse générale des aldéhydes indiqué par Bodroux :



On détruit le produit obtenu par la glace en présence d'acide et on a l'aldéhyde :



L'orthoformiate d'éthyle agissant sur le chlorure de cyclohexyl-magnésium conduira donc à l'aldéhyde cyclohexane-carbonique.

Le chlorure de cyclohexyle est préparé par chauffage au reflux d'acide chlorhydrique commercial et de cyclohexanol. L'orthoformiate d'éthyle peut être obtenu par action de l'éthylate de sodium sur le chloroforme. Après la démolition du composé magnésien par la glace, on traite à la manière habituelle (extraction à l'éther, neutralisation au carbonate de soude, séchage sur sulfate de soude). Le solvant chassé, on distille à la pression ordinaire, recueille la portion 210°-220° et purifie en passant par la semi-carbazone. Celle-ci est hydrolysée par l'acide oxalique et l'aldéhyde formée est entraînée à la vapeur d'eau puis rectifiée après séchage.

Les rendements sont toutefois faibles : 7 essais faits chacun sur 60 gr. de chlorure de cyclohexyle et 75 gr. d'orthoformiate ont fourni 210 gr. d'huile brute distillant entre 215° et 220°. Celle-ci a donné 140 gr. de semi-carbazone purifiée qui, par hydrolyse, ont conduit à 25 gr. seulement d'aldéhyde pure (E=160°-163°).

Une autre préparation a permis d'obtenir 10 gr. de produit pur par hydrolyse de 35 gr. de semi-carbazone, mais en hydrolysant cette fois cette dernière par petites portions.

M. André a montré qu'il y avait intérêt :

1° *A faire la condensation* sur des quantités de réactifs ne dépassant pas 12 gr. de magnésium pour 75 gr. d'or-

thoformiate et 60 gr. de chlorure de cyclohexyle. Un reflux doux de quatre heures est suffisant;

2° *A purifier l'aldéhyde* en passant par la semi-carbazone : cette dernière s'obtient en chauffant au reflux pendant une heure 10 gr. d'aldéhyde, 12 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 8 gr. d'acétate de soude dissous dans 75 cc. d'alcool et 25 cc. d'eau. La semi-carbazone purifiée par cristallisations dans l'alcool fond à 169°-170°.

3° *A opérer le plus rapidement possible* dès que la semi-carbazone est hydrolysée. L'acide sulfurique à 10 % ayant conduit à des masses gommeuses, il faut employer l'acide oxalique à 10 %. L'hydrolyse se fait par portions de 20 à 25 gr. de semi-carbazone en entraînant l'aldéhyde par un courant de vapeur d'eau au fur et à mesure de sa formation.

L'aldéhyde ainsi obtenu distille entre 160° et 163°, tandis que la semi-carbazone dont elle provient avait été faite sur une portion passant entre 210° et 220°. Les semi-carbazones faites sur le corps pur E=160°-163° ou sur la portion brute 210°-220° sont d'ailleurs identiques.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE CYCLOHEXANE-CARBONIQUE ET DE LA CYCLOPENTANONE

En préparant l'aldéhyde par l'intermédiaire de l'éther glycidique, parmi tous les essais de condensation tentés avec la cyclohexanone, un seul donna un corps cristallisé F=90°. Ce résultat peut s'expliquer si l'on admet que l'aldéhyde préparée par cette méthode n'était pas à un état de pureté suffisant. Pour que la condensation soit possible, il faut en effet utiliser un produit distillant dans un intervalle de température très étroit, ainsi que le prouve l'expérience suivante, faite avec une semi-carba-

zone venant du magnésien et hydrolysée par grosses portions. 140 gr. de semi-carbazone purifiée sont hydrolysés par l'acide oxalique. On obtient en fin de traitement 75 gr. de produit que l'on fractionne et qui donnent :

1° Quelques grammes d'huile passant de 150° à 160°. La condensation au méthylate avec la cyclopentanone est impossible.

2° 25 gr. passant entre 160° et 163° qui se condensent avec cette cétone avec un rendement de 70 %.

3° 5 gr. passant entre 165° et 170° qui donnent une condensation très lente et très incomplète.

4° 10 gr. passant entre 170° et 200° qui, après plusieurs heures, donnent un louche mais aucun précipité.

5° 10 gr. passant entre 200° et 240°, avec un palier vers 220°, ne permettent aucune condensation.

Il reste environ 20 gr. d'huile visqueuse, brune, qui n'a pas été distillée.

Cette expérience répétée lors de chaque préparation, montre que seule la portion $E=160^{\circ}$ - 163° et à la rigueur $E=165^{\circ}$ - 170° permet la condensation avec la cyclopentanone.

Après plusieurs essais systématiques pour rechercher le meilleur agent de condensation (soude ou éthylate à différentes concentrations), nous avons retenu le méthylate de sodium et opéré de la manière suivante :

A 2,5 gr. d'aldéhyde (2 molécules) on ajoute 1,9 gr. de cyclopentanone (1 molécule). La condensation est effectuée en présence de 0,2 gr. de sodium dissous dans 10 cc. d'alcool méthylique. La prise en masse est très rapide (moins d'une minute). On essore après une demi-heure de contact sans précipiter par l'eau. Il n'y a pas avantage à abandonner le produit trop longtemps, car il subit une altération se manifestant par une coloration jaune

de plus en plus foncée. La solution alcoolique filtrée laisse déposer des cristaux identiques aux premiers, après concentration. Le rendement est de 75 à 80 %.

La purification dans l'alcool conduit à un produit blanc fondant à 123° dont nous avons fait l'analyse.

Poids de matière.	0,1984 gr.	}	C %	83,38
Poids d'eau . . .	0,1853 gr.		H %	10,38
Poids de CO ² . .	0,6066 gr.			

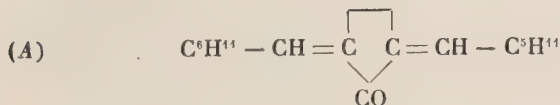
Rappelons que pour C¹⁰H²⁸O, la théorie indique 83,82 % de carbone et 10,31 % d'hydrogène.

C'est un corps présentant une bonne solubilité dans les solvants usuels, mais qui est sensible à l'action de la lumière : des échantillons, conservés sans précaution, jaunissent rapidement.

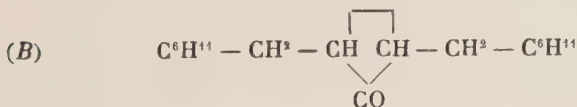
Outre l'hydrogénation qui était notre but principal, nous avons également soumis ce corps à l'action du rayonnement ultra-violet et à la distillation.

1° HYDROGÉNATION.

Le produit de condensation F=123° répondant à la formule A :



doit, par hydrogénation au nickel, voir disparaître seulement ses doubles liaisons éthyléniques sans que la fonction cétone soit atteinte et l'on doit obtenir le corps de formule B :



L'hydrogénation au nickel du produit de formule A a permis de retrouver les corps $F=81^{\circ}$ et $F=63^{\circ}-64^{\circ}$.

Premier essai. — 3 gr. de produit $F=122^{\circ}-123^{\circ}$ sont dissous dans 75 cc. d'alcool et hydrogénés à la température de 75° en présence de nickel réduit. On ajoute successivement trois charges de catalyseurs qui permettent de fixer respectivement 250, 75 et 0 cc. d'hydrogène.

La quantité théorique est 500 cc. environ. La concentration de la solution alcoolique laisse déposer des cristaux fondant à $72^{\circ}-73^{\circ}$ et à 63° après mélange avec le corps $F=73^{\circ}$ d'hydrogénation au platine de la cétone $F=58^{\circ}$. Par purifications successives nous avons pu remonter le point de fusion à 81° et avons constaté que ce corps était identique à celui obtenu par hydrogénation au platine de la cétone $F=39^{\circ}$.

Deuxième essai. — 10 gr. du produit $F=123^{\circ}$ sont dissous dans 150 cc. d'alcool. On hydrogène à la température de 75° . La première charge de nickel réduit permet de fixer 1.150 cc. de gaz, la deuxième 250 cc., la dernière ne fixe rien. Au total on fixe les trois quarts de la quantité théorique d'hydrogène. Après traitement habituel, on obtient des cristaux qui, après plusieurs purifications, fondent à $63^{\circ}-64^{\circ}$ et se révèlent être identiques à ceux obtenus par transformation à l'éthylate de sodium des produits d'hydrogénation des cétones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$.

En résumé, nous avons pu atteindre par synthèse à partir de l'aldéhyde cyclohexane-carbonique des produits identiques à ceux obtenus par hydrogénation des $\alpha\alpha'$ -di-benzyl-cyclopentanones; les liaisons doubles benzéniques de ces corps ont donc toutes disparu.

CHAPITRE IV

AUTRES ESSAIS EN VUE DE LA CONFIGURATION STÉRÉOCHIMIQUE DES CÉTONES $F=39^{\circ}$ ET $F=58^{\circ}$

§ 1. — Action des halogénures d'alcoylmagnésium.

Après avoir réussi à isoler des dérivés différents des cétones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$ par hydrogénation au platine, nous avons tenté de reproduire ce résultat en soumettant ces cétones à une autre action douce à basse température : celles de l'iodure de méthyl-magnésium et du bromure de phényl-magnésium.

1° ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYL MAGNÉSIUM

1° SUR LA CÉTONE $F=39^{\circ}$.

L'iodure de méthylmagnésium se prépare très facilement par action de 6 gr. d'iodure de méthyle par exemple, en solution étherée, sur 1,1 gr. de magnésium. Quand ce dernier a entièrement disparu, on ajoute par petites portions une solution étherée de 10 gr. de la cétone $F=39^{\circ}$.

En abandonnant deux heures à la température ordinaire et après le traitement habituel à la glace acétique, nous avons retrouvé la matière première inaltérée; mais en chauffant au reflux pendant 6 heures après addition

de la cétone, nous avons pu isoler des cristaux blancs, qui, purifiés dans l'alcool, fondent à 121° - 122° et correspondent bien à l'alcool tertiaire cherché :

Matière . . .	0,2016 gr.	} H %	8,73
Poids H ² O . .	0,1584 gr.		
Poids CO ² . .	0,6345 gr.		
		} C % 85,82	

La théorie prévoit :

$$C \% = 85,66 \text{ et } H \% = 8,63.$$

2° SUR LA CÉTONE F=58°.

Nous avons tenté sur cette cétone les mêmes essais que sur la précédente en faisant varier la durée du reflux de 2 à 6 heures. Les cristaux que nous avons obtenus après précipitation sur glace acétique et traitement habituel étaient constitués par de la matière première inaltérée, et nous n'avons pu isoler, en fin de traitement, que des masses très visqueuses refusant de cristalliser.

2° ACTION DU BROMURE DE PHÉNYL-MAGNÉSIUM

En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, nous n'avons pas pu avoir de produit cristallisé, mais seulement des huiles très visqueuses, et ceci aussi bien à partir de la cétone F=39° qu'à partir de la cétone F=58°.

Ces résultats concordent donc avec ceux fournis par l'hydrogénation au platine : on obtient des dérivés différents à partir des deux cétones : l'iodure de méthylmagnésium donnant un produit cristallisé avec le corps F=39° et seulement des huiles avec le corps F=58°.

§ 2. — Préparation des oximes et semi-carbazones

En vue de déterminer la configuration stéréochimique des deux dibenzyl-cyclopentanones $F=39^\circ$ et $F=58^\circ$, M. De Demo en avait préparé les alcools secondaires, oximes, semi-carbazones et combinaisons tétrahydropyroniques. Les deux cétones lui avaient fourni les mêmes dérivés dans tous les cas.

Nous avons repris la préparation des oximes et des semi-carbazones en faisant varier les conditions expérimentales, pour tenter d'obtenir des dérivés différents.

1° OXIMES

A) CÉTONE $F=39^\circ$.

M. De Demo, en utilisant le sel de Crismer, l'hydroxylamine en présence de soude (quantités 2 et 20 fois moléculaires) et de carbonate de calcium (quantité 5 fois moléculaire) avait toujours isolé une oxime $F=140^\circ$. Nous avons fait les essais suivants :

1° *Hydroxylamine et carbonate de calcium* en quantités 2 fois moléculaires. Nous avons obtenu, après chauffage au reflux pendant 6 heures, l'oxime déjà connue $F=140^\circ$ avec un rendement de 75 % environ.

2° *Hydroxylamine, acétate de sodium, carbonate de calcium* (chaque réactif en quantité bimoléculaire). Après un chauffage au reflux pendant 5 heures, nous avons retrouvé l'oxime $F=140^\circ$.

B) CÉTONE $F=58^{\circ}$.

En utilisant l'hydroxylamine et la soude (quantités 15 fois moléculaires), M. De Demo avait obtenu l'oxime déjà connue $F=140^{\circ}$.

Nous avons tenté deux essais dans des conditions identiques à celles employées pour la cétone $F=39^{\circ}$.

1° En présence de carbonate de calcium. Après chauffage au reflux pendant 6 heures, nous avons obtenu l'oxime $F=140^{\circ}$ avec un rendement voisin de 90 %.

2° En présence de carbonate de calcium et d'acétate de sodium. Nous retrouvons cette fois encore l'oxime $F=140^{\circ}$.

2° SEMI-CARBAZONES

Cette fois encore, en présence d'acétate de sodium comme neutralisant, M. De Demo avait isolé deux semi-carbazones identiques $F=166^{\circ}$.

Nous avons fait des essais en présence de carbonate de calcium d'une part, de carbonate de calcium et d'acétate de sodium d'autre part (réactifs en quantités bimoléculaires). Après un chauffage au reflux de 5 heures, nous avons retrouvé la cétone $F=58^{\circ}$ tant à partir de celle-ci qu'à partir du corps $F=39^{\circ}$.

Nous avons enfin utilisé le carbonate de calcium seul (en quantités 5 fois moléculaires) comme neutralisant, et après un reflux de 5 heures, nous n'avons obtenu que des masses gommeuses que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser.

Ces différents essais de préparation d'oximes et de semi-carbazones des dibenzyl-cyclopentanones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$ nous ont donc conduit aux mêmes résultats que M. De Demo, sans que nous puissions isoler un corps nouveau.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons montré qu'il n'existait que deux benzylidène-benzylcyclopentanones stéréoisomères (l'une fondant à 129° , l'autre étant liquide), ce qui est conforme à la théorie; la troisième de même composition centésimale et fondant à 240° , facile à préparer par action du rayonnement ultra-violet sur le corps $F=129^{\circ}$ doit être considérée comme un polymère de l'isomère $F=129^{\circ}$.

Nous avons de plus remarqué que l'action du rayonnement ultra-violet sur diverses combinaisons benzylidéniques, favorisait la fixation d'oxygène par ces corps.

Dans la deuxième partie, nous avons d'abord montré qu'il n'y avait pas d'équilibre entre les deux $\alpha\text{-}\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$, mais transformation de la première en la deuxième sous l'influence des agents chimiques, alors que le phénomène inverse se produit sous l'influence de la chaleur.

L'action sur ces cétones d'agents chimiques en milieu neutre et à basse température (hydrogénation au platine, action de l'iodure de méthyl-magnésium) nous ayant conduit à des dérivés différents, nous concluons que les $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclopentanones $F=39^{\circ}$ et $F=58^{\circ}$ ne sont pas des formes cristallines, mais des stéréoisomères.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	v
INTRODUCTION	3

PREMIÈRE PARTIE

Étude de quelques combinaisons benzylidéniques

CHAPITRE PREMIER. — <i>Benzylidène-Benzyl-Cyclopentanones.</i>	19
Corps $F = 129^{\circ}$	19
Corps liquide	34
Corps $F = 240^{\circ}$	41
CHAPITRE II. — <i>Etudes diverses concernant des combinaisons benzylidéniques</i>	48
Action du rayonnement ultra-violet sur diverses combinaisons benzylidéniques	48
Benzylidène-Isopropyl-Cyclopentanone	53
Diparatolylidène-Cyclopentanone	55

DEUXIÈME PARTIE

Étude des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclopentanones

CHAPITRE PREMIER. — <i>Influence des agents chimiques et physiques sur les cétones $F = 39^{\circ}$ et $F = 58^{\circ}$</i>	61
CHAPITRE II. — <i>Hydrogénation des cétones $F = 39^{\circ}$ et $F = 58^{\circ}$</i>	75
CHAPITRE III. — <i>Autre synthèse des corps obtenus par hydrogénation totale des dibenzyl-cyclopentanones $F = 39^{\circ}$ et $F = 58^{\circ}$</i>	92
CHAPITRE IV. — <i>Autres essais en vue de la configuration stéréochimique des cétones $F = 39^{\circ}$ et $F = 58^{\circ}$</i>	99
CONCLUSIONS	103

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

**PRÉPARATION DES MÉTAUX PURS
VANADIUM, THORIUM, ZIRCONIUM, TITANE**

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 8 octobre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 9 octobre 1936.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

SECONDE PARTIE

RECHERCHES SUR LA NATURE
PRÉPARATION DES MÉTAUX PURES
TITANE, THORIUM, ZIRCONIUM, TITANE

IMP. LORRAINE - RIGOT ET C^{ie} - NANCY
